

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 4465

ARTICLE PRINCIPAL RECOUVRANT EN PARTIE LA

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Fabien CESBRON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : MINÉRALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DU VANADIUM ;
ÉTUDE DU GISEMENT DE MOUNANA, GABON.

soutenue le 15 juin 1970 devant la commission d'Examen

MM. J. WYART.....	<i>Président.</i>
H. CURIEN.....	} <i>Examineurs.</i>
C. GUILLEMIN....	
M. ROUBAULT ...	} <i>Invités.</i>
W. BROWN.....	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550208_0034

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 4465

ARTICLE PRINCIPAL RECOUVRANT EN PARTIE LA

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Fabien CESBRON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : MINÉRALOGIE ET CRISTALLOCHIMIE DU VANADIUM ;
ÉTUDE DU GISEMENT DE MOUNANA, GABON.

soutenue le 15 juin 1970 devant la commission d'Examen

MM. J. WYART.....	<i>Président.</i>
H. CURIEN.....	} <i>Examineurs.</i>
C. GUILLEMIN....	
M. ROUBAULT ...	} <i>Invités.</i>
W. BROWN.....	

THÈSE DE DOCTORAT
ES SCIENCES MATHÉMATIQUES

PAR M. J. L. J. VAN DER WOUDE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE LEIDEN



EXTRAIT

du Bulletin de la Société française de Minéralogie
et de Cristallographie, 91, 1968.

Une nouvelle espèce minérale : la curiénite. Étude de la série francevillite-curiénite

PAR FABIEN CESBRON ⁽¹⁾,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des sciences de Paris, associé au C. N. R. S.

ET NOËL MORIN,

Compagnie des Mines d'uranium de Franceville et C. E. A.

Résumé. — La curiénite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été trouvée dans les grès minéralisés du gisement d'uranium et de vanadium de Mounana, Gabon. Orthorhombique avec $a = 10,40$, $b = 8,45$, $c = 16,34$ et $Z = 4$; groupe spatial : *Pcan*. Les raies principales du diagramme de poudre indexé sont : 8,19 (FF), 5,13 (F), 4,22 (F), 4,10 (FF), 3,226 (mfF), 3,005 (FFF), 2,116 (mF).

La curiénite se présente sous forme d'une poudre microcristalline jaune de densité égale à 4,88. Les indices sont supérieurs à 2 ; $2V = -66^\circ$. L'analyse chimique donne UO_3 : 53,40 ; V_2O_5 : 17,32 ; PbO : 20,09 ; BaO : 0,84 ; H_2O : 8,30 ; total : 99,95. La synthèse a été obtenue facilement dans un tube scellé porté à 180°C par action de V_2O_5 sur une solution de nitrate d'uranyle et de nitrate de plomb. Les courbes d'ATD des produits naturels et synthétiques montrent trois pics endothermiques à 190, 710, et 910°C .

Des comparaisons sont établies avec une francevillite (Ba , Pb) $(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ du même gisement et dont les propriétés ont été redéterminées.

Ce minéral est nommé en l'honneur du professeur Hubert Curien et conservé au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des sciences de Paris.

Abstract. — Curienite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was found in mineralized sandstones of the uranium-vanadium mine of Mounana, Gabon. Crystals are orthorhombic, space group *Pcan*, $a = 10.40$, $b = 8.45$, $c = 16.34$ Å and $Z = 4$. The strongest lines of the X-ray powder diagram are 8.19 (vs), 5.13 (s), 4.22 (s), 4.10 (vs), 3.226 (ms), 3.005 (vvs), 2.116 (ms).

Curienite occurs as a yellow microcrystalline powder on francevillite crystals. S. G. 4.88, the refractive indices are higher than 2, $2V = -66^\circ$. Analysis gave UO_3 53.40, V_2O_5 17.32, PbO 20.09, BaO 0.84, H_2O 8.30, sum 99.95 % : it is the Pb analogue of francevillite. Synthesis is readily obtained by mixing solutions containing V_2O_5 , uranyl nitrate and lead nitrate and then heating the product in a sealed tube at 180°C . DTA curves show endothermic breaks at 190° , 710° and 910°C .

Comparisons are established with francevillite from the same mine, the properties of which were redetermined.

The name is for Professor Hubert Curien ; type material is preserved at the Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.

INTRODUCTION.

La francevillite (Ba , Pb) $(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{BaO}/\text{PbO} = 2/1$ et décrite par Branche *et al.* (1957) a été trouvée dans le gisement d'ura-

nium et de vanadium de Mounana, Gabon. Dans cette même note, les auteurs signalent la présence d'une francevillite exempte de plomb dans le gisement français de Saint-Pierre-du-Cantal. Ce minéral a été ensuite signalé dans les Vosges par Babst *et al.* (1965) et en U. R. S. S. où Rogova *et al.* (1966) ont observé une francevillite ne contenant que 2,86 % de PbO .

(1) Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat d'État qui traitera des minéraux de vanadium du gisement de Mounana.

Seuls des termes avec Ba prédominant ont donc été observés jusqu'ici, cependant Branche *et al.* (1957) font remarquer que si le rapport BaO/PbO est constant dans les échantillons du Gabon étudiés, rien ne s'oppose à l'existence d'une série continue entre des termes baryfères et plombifères.

Un examen de nouveaux échantillons de Mounana nous a permis de trouver les termes extrêmes de la série. Le nom de curiénite est donné au terme plombifère en hommage à H. Curien, professeur au Laboratoire de minéralogie-cristallographie de la Sorbonne. Cette espèce a été approuvée par la *Commission française de nomenclature* puis soumise à la *Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux de l'I. M. A.* qui l'a approuvée par 20 voix contre 0 (vote du 13 février 1968).

MORPHOLOGIE.

La francevillite se présente généralement en cristaux losangiques aplatis suivant le clivage parfait (001) et parfois sous forme de dipyramides orthorhombiques dont les faces courbes sont dues à une succession de nombreuses facettes vicinales (hkl). Sur les cristaux aplatis, seule la forme (112) est bien développée et donne de bonnes réflexions au goniomètre; les formes (111) (221) et (201) sont plus rares. La couleur est très variable et va du jaune au vert en passant par l'orangé (fig. 1).

La curiénite se présente sous forme d'une poudre microcristalline jaune canari recouvrant

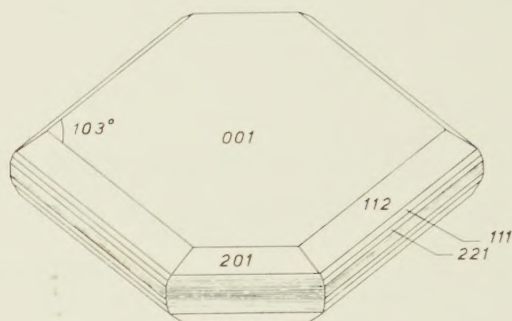


FIG. 1. — Morphologie d'un cristal de francevillite.

généralement une première génération de francevillite. Au microscope on peut observer des empilements de microcristaux.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

De nombreux cristaux, tant naturels que synthétiques, ont été étudiés par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg. Dans le tableau I sont comparés les paramètres de la curiénite et de la francevillite de synthèse avec ceux donnés dans la littérature pour la francevillite naturelle.

L'examen de ce tableau suggère plusieurs remarques :

— si l'on ne considère que les produits synthétiques on peut constater que les valeurs des paramètres b et c augmentent avec la teneur en Ba, le rayon ionique de cet élément étant

TABLEAU I.

Paramètres de la curiénite et de la francevillite.

	1	2	3	4
a	$10,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$10,41 \pm 0,04 \text{ \AA}$	$10,59 \text{ \AA}$	$10,30 \text{ \AA}$
b	$8,45 \pm 0,03$	$8,51 \pm 0,03$	$8,44$	$8,35$
c	$16,34 \pm 0,04$	$16,76 \pm 0,04$	$16,60$	$16,74$
groupe	$Pcan$	$Pcan$	$(Pbmn)$	
V	$1\,436 \text{ \AA}^3$	$1\,485 \text{ \AA}^3$	$1\,484 \text{ \AA}^3$	$1\,440 \text{ \AA}^3$
Z	4	4	4	4

1. Curiénite synthétique.
2. Francevillite synthétique.
3. Francevillite, Mounana, Gabon. Bariand et Rimsky, 1963.
4. Francevillite, U. R. S. S. Rogova *et al.*, 1966.

supérieur à celui du plomb ($r \text{ Ba}^{++} = 1,43 \text{ \AA}$, $r \text{ Pb}^{++} = 1,32 \text{ \AA}$), mais que par contre la valeur de a reste constante ;

— les valeurs de a et b fournies par Rogova *et al.* (1966) semblent un peu faibles ; il est vrai qu'elles ont été obtenues à partir de l'indexation d'un diagramme de poudre très pauvre en raies, obtenu avec une radiation non filtrée. La valeur de c , très accessible puisque les différents ordres (00 l) sont bien visibles, est par contre en bon accord avec celle trouvée pour la francevillite de synthèse ;

— enfin le groupe spatial donné par P. Bariand et A. Rimsky (1963) semble être erroné, tous les cristaux étudiés montrant les extinctions systématiques du groupe *Pcan*. Ce groupe est aussi celui de l'uranyl-vanadate de strontium hydraté, obtenu par synthèse et isostructural avec la curiënite et la francevillite ; la détermination de la structure de ces composés est d'ailleurs actuellement en cours.

Le tableau II donne le dépouillement des diagrammes de poudre (fig. 2) obtenus par la méthode Seemann-Bohlin avec un étalon interne de quartz. Le diagramme de la curiënite de

Mounana, identique à celui donné par le produit synthétique, a été indexé en utilisant les paramètres de ce dernier. Par contre nous préférons

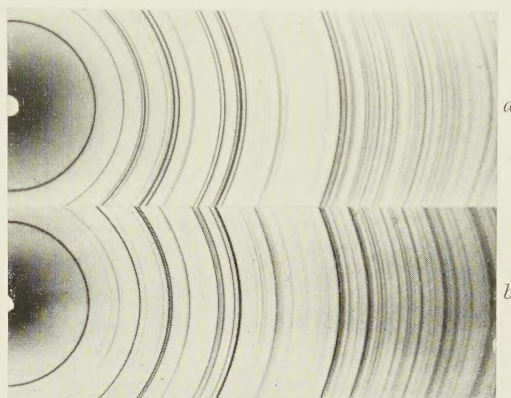


FIG. 2. — Diagrammes de poudre de : a) curiënite, b) francevillite.

donner le diagramme de poudre de la francevillite de synthèse, le produit naturel en notre possession contenant 2 % de PbO.

TABLEAU II.

Diagrammes de poudre de la curiënite et de la francevillite.

Méthode Seemann-Bohlin par transmission, monochromateur à double courbure, chambre de 180 mm de circonférence, radiation K α du cuivre.

CURIËNITE, MOUNANA				FRANCEVILLITE SYNTHÉTIQUE			
$d_{obs.}$	I	$h\ k\ l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h\ k\ l$	$d_{calc.}$
8,19	FFF	0 0 2	8,17	8,40	FFF	0 0 2	8,38
6,11	mf	1 1 1	6,09	6,60	f	1 1 0	6,59
5,23	f	2 0 0	5,200	6,15	mf	1 1 1	6,13
5,13	F	1 1 2	5,114	5,97	fff	0 1 2	5,971
4,98	f	2 0 1	4,955	5,20	F	2 0 0	5,205
4,40	ff	2 0 2	4,387			1 1 2	5,180
4,22	F	0 2 0	4,225	4,97	f	2 0 1	4,971
4,10	FF	0 0 4	4,085	4,42	f	2 0 2	4,422
				4,26	F	1 1 3	4,261
						0 2 0	4,255
3,760	d	2 0 3	3,761	4,20	mF	0 0 4	4,190
		0 2 2	3,753	3,840	fff	1 2 1	3,834
				3,802	mf	2 0 3	3,808
						0 2 2	3,794
				3,570	fff	1 2 2	3,565
3,288	mf	2 2 0	3,279	3,545	fff	1 1 4	3,536
3,226	mF	2 0 4	3,212	3,297	mF	2 2 0	3,294
		2 2 1	3,215	3,268	ff	2 0 4	3,264
				3,235	ff	2 2 1	3,233
				3,211	mF	3 1 0	3,213
3,052	mf	2 2 2	3,043	3,067	mf	2 2 2	3,066

TABLEAU II (*suite et fin*).

CURIÉNITE, MOUNANA				FRANCEVILLITE SYNTHÉTIQUE			
$d_{obs.}$	I	$h\ k\ l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h\ k\ l$	$d_{calc.}$
3,005	FFF	2 1 4	3,003			2 1 4	3,047
		3 1 2	2,986	2,996	FFF	3 1 2	3,000
2,940	mf	0 2 4	2,937			0 2 4	2,986
2,824	fff	1 2 4	2,826				
2,780	fff	2 0 5	2,767				
		3 1 3	2,764	2,794	f	3 1 3	2,785
2,724	fff	0 0 6	2,723			0 0 6	2,793
		1 3 0	2,719	2,740	mf	1 3 0	2,737
2,682	fff	1 3 1	2,682	2,703	f	1 3 1	2,701
2,583	ff	4 0 0	2,600	2,606	mf	4 0 0	2,603
		1 3 2	2,580			1 3 2	2,602
2,563	ff	2 2 4	2,557	2,592	mf	2 2 4	2,590
		4 0 1	2,568	2,572	f	4 0 1	2,572
2,521	fff	1 1 6	2,515			1 1 6	2,572
		3 1 4	2,523	2,548	f	3 1 4	2,549
				2,457	mf	2 0 6	2,461
						1 3 3	2,458
2,320	fff	2 1 6	2,320				
		2 2 5	2,315				
2,233	f	1 2 6	2,236				
2,202	fff	1 1 7	2,109	2,252	fff	1 1 7	2,250
		4 2 0	2,214	2,219	ff	4 2 0	2,220
		4 2 1	2,194	2,196	f	4 2 1	2,201
						3 3 0	2,196
2,116	mF	2 3 4	2,118				
		0 4 0	2,113	2,126	F	0 4 0	2,128
		3 3 2	2,112			3 3 2	2,124
2,082	mf	3 1 6	2,076	2,107	mf	3 1 6	2,108
						2 1 7	2,107
2,051	ff	1 4 1	2,054	2,068	mf	1 4 1	2,069
		4 2 3	2,051			4 2 3	2,063
2,036	ff	4 0 5	2,035				
		3 3 3	2,030	2,019	mf	5 1 0	2,022
						1 4 2	2,023
1,976	f	4 1 5	1,978				
		2 3 5	1,974	1,962	mF	5 1 2	1,966
						4 2 4	1,962
1,956	ff	1 1 8	1,950				
1,931	ff	1 4 3	1,935	1,943	f	3 3 4	1,945
		3 3 4	1,927			2 0 8	1,944
				1,917	f	3 1 7	1,920
						2 4 2	1,917
1,903	f	2 2 7	1,902				
		2 0 8	1,901				
1,875	ff	0 4 4	1,876	1,898	mf	0 4 4	1,897
						2 1 8	1,895
1,840	ff	0 2 8	1,839				
		2 4 3	1,842	1,853	fff	2 4 3	1,857
		4 1 6	1,836			4 1 6	1,858
						4 2 5	1,851
						1 2 8	1,850

FFF : très très forte ; FF : très forte ; F : forte ; mF : moyennement forte ; mf : moyennement faible ; f : faible ; ff : très faible ; fff : très très faible ; d : diffuse.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

La densité a été trouvée égale à 4,42 pour la francevillite ($d_x = 4,46$) et à 4,88 pour la curiënite ($d_x = 4,94$). Les indices sont élevés, ceux de la curiënite, dépassant 2, n'ont pu être mesurés. Ceux de la francevillite de synthèse ont été mesurés pour la lumière jaune du sodium après vérification des liqueurs d'indice à l'aide d'un réfractomètre de Jelley. Les angles $2V$, tous négatifs, ont été mesurés avec une platine théodolite Nachet et corrigés : il n'a pas été observé de dispersion importante des axes optiques en

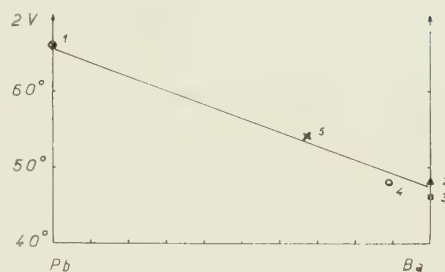


FIG. 3. — Variation de la valeur de l'angle $2V$ en fonction de la teneur en Pb. Les numéros de référence sont les mêmes que ceux du tableau III.

TABLEAU III.

Propriétés optiques de la curiënite et de la francevillite.

	1	2	3	4	5
$n_g(b)$	>2	$1,975 \pm 0,005$	$1,945 \pm 0,005$	$2,002 \pm 0,005$	$1,972 \pm 0,005$
$n_m(a)$	>2	$1,945 \pm 0,005$	$1,910 \pm 0,005$	$1,952 \pm 0,005$	$1,940 \pm 0,005$
$n_p(c)$			$1,750 \pm 0,010$	$1,785 \pm 0,005$	$1,732 \pm 0,002$
$2V$	66°	48°	46°	52°	48°

1. Curienite synthétique.
2. Francevillite synthétique.
3. Francevillite, Saint-Pierre-du-Cantal. Branche *et al.*, 1957.
4. Francevillite, Mounana, Gabon. Branche *et al.*, 1957.
5. Francevillite, U. R. S. S. Rogova *et al.*, 1966.

fonction de la longueur d'onde. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau III tandis que la figure 3 montre la variation de l'angle $2V$ en fonction de la teneur en plomb.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Deux analyses (1) ont été effectuées sur des termes extrêmes de la série trouvés à Mounana

TABLEAU IV.

Analyses chimiques de curiënite et de francevillite.

	1		2		3	4
	%	rappports moléculaires	%	rappports moléculaires	%	%
UO ₃	53,40	2	56,70	2	54,9	56,60
V ₂ O ₅	17,32	1,02	18,56	1,03	17,6	17,60
PbO....	20,09	0,964	2,05	0,093	7,5	2,86
BaO....	0,84	0,059	13,90	0,915	10,1	15,00
H ₂ O....	8,30	4,94	8,85	4,96	8,7	8,80
Total..	99,95		100,06		98,8	100,86

1. Curienite de Mounana, Gabon. Analyse : J. Fritsche, B. R. G. M.
2. Francevillite de Mounana, Gabon. Analyse : J. Fritsche, B. R. G. M.
3. Francevillite de Mounana, Gabon. BaO/PbO = 2/1. Branche *et al.*, 1957.
4. Francevillite d'U. R. S. S. Rogova *et al.*, 1966.

(1) Nous remercions très vivement J. Fritsche, du B. R. G. M., qui a réalisé ces analyses.

et exempts d'impuretés. La méthode analytique a été la suivante :

- sur une prise de 30 mg : dosage de l'eau par la microméthode de Penfield ;

- sur une prise de 100 mg : dosage du plomb par électrolyse à potentiel contrôlé en milieu nitrique ; dosage du baryum par gravimétrie à l'état de sulfate ; dosage de l'uranium par polarographie ; dosage du vanadium par colorimétrie à l'acide phosphotungstique.

Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau IV où il est possible de les comparer avec deux analyses plus anciennes de francevillite.

SYNTHÈSE.

La synthèse de ces deux minéraux est aisée : il suffit de verser une solution aqueuse de 0,1 m. mole de V_2O_5 (V_2O_5 est soluble dans l'eau chaude après addition d'eau oxygénée, celle-ci est ensuite chassée par ébullition ; il faut utiliser immédiatement la solution, V_2O_5 reprecipitant rapidement) dans une autre solution contenant 0,2 m. mole de nitrate d'uranium et 0,1 m. mole de nitrate de plomb ou de baryum. Il se forme un précipité jaune immédiat ; ce dernier est amorphe et le reste même après une ébullition de quelques heures. Pour obtenir un produit cristallisé (fig. 4) il faut répéter l'opération précédente dans un tube en pyrex que l'on maintient ensuite à 180° C durant 48 h après l'avoir scellé.

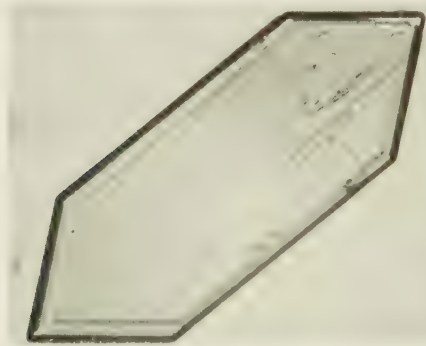


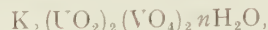
Fig. 4. Cristal de curiénite synthétique.

Ces synthèses peuvent être également réalisées en remplaçant les nitrates par les acétates correspondants et V_2O_5 par du métavanadate d'ammonium ; le pH doit toujours être acide.

Nous avons obtenu de la même façon l'uranylvanadate de strontium hydraté, ainsi que ceux

de nickel et de cobalt. Le premier est isostructural de la curiénite ($a = 10,32 \text{ \AA}$, $b = 8,52 \text{ \AA}$, $c = 16,25 \text{ \AA}$) (1) ; les deux autres, de formule $M(VO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ avec $M = Co, Ni$, ont des paramètres du même ordre de grandeur mais leur groupe spatial est $Pnam$: leurs propriétés cristallographiques feront l'objet d'une note ultérieure.

Enfin il est possible d'obtenir de la francevillite en traitant de la carnotite



en tube scellé et à 180° C, par une solution de nitrate de baryum.

COMPORTEMENT THERMIQUE.

Une courbe d'analyse thermique différentielle a déjà été donnée par Branche *et al.* (1957), pour une francevillite plombifère, cependant nous avons repris ces expériences sur les termes extrêmes synthétiques et naturels (analyses 1 et 2). Ces courbes (fig. 5) présentent trois phénomènes endothermiques : le premier, plus complexe dans le cas de la francevillite, correspond



Fig. 5. — Courbes d'analyse thermique différentielle. Vitesse de chauffe : 500° C/h. I : francevillite synthétique. — II : francevillite de Mounana. — III : curiénite synthétique. — IV : curiénite de Mounana.

à la déshydratation ; le deuxième, réversible, traduit la fusion du produit anhydre ; le troisième marque un départ d'oxygène conformément à la réaction $3UO_3 \rightarrow U_3O_8 + 1/2 O_2$, l'oxyde U_3O_8 a d'ailleurs été mis en évidence par un diagramme de poudre.

(1) La structure de ce composé est en cours de détermination, en collaboration avec J. Borène.

Ces courbes montrent également que la fusion et le départ d'oxygène ont lieu à des températures très nettement inférieures dans le cas de la curiënite : c'est d'ailleurs ce fait qui a attiré notre attention sur la présence à Mounana de composés ayant un rapport Ba/Pb différent de 2/1.

GISEMENT ET ASSOCIATIONS.

Le gisement d'uranium de Mounana, Haut-Ogoué, est situé dans les grès grossiers du Francévillien inférieur (Précambrien moyen), au contact du massif granito-gnessique du Chaillu (X. des Lignéris et J. Bernazeaud, 1960). La francevillite et la curiënite se trouvaient dans la zone d'oxydation, puissante d'environ 40 m et maintenant entièrement disparue, où elles formaient l'essentiel d'une minéralisation secondaire comportant, entre autres vanadates : la vanuralite, la chervétite, une mottramite exempte de zinc (moins de 1 % de Zn), la carnotite et deux vanadates de fer encore à l'étude. Les phosphates, beaucoup plus rares, étaient représentés par l'uranocircite, la renardite et la torbernite ; les sulfates par l'uranopilite et la johannite et les silicates par la kasolite.

La carnotite et la francevillite semblent se former très tôt : elles ont été observées tout à la

base de la zone d'oxydation associées à un hydroxyde de V^{4+} , la duttonite $VO(OH)_2$. La carnotite, pulvérulente mais parfois en cristaux bien individualisés, est très rare et ne semble pas avoir été observée dans les niveaux supérieurs ; elle a été vraisemblablement transformée en francevillite comme nous l'avons montré expérimentalement. La curiënite, de même que la torbernite, s'est formée plus tardivement et recouvre la francevillite.

Enfin signalons qu'aucun des nombreux vanadates de calcium observés dans les gisements d'uranium du Colorado Plateau n'a été retrouvé jusqu'ici à Mounana.

Remerciements. — L'un d'entre nous (F. C.) tient à remercier tout particulièrement le professeur H. Curien qui a toujours suivi son travail avec intérêt et a d'ailleurs visité le gisement en sa compagnie, ainsi que M. X. des Lignéris, directeur de la mine d'uranium de Mounana, et MM. Bernazeaud, Le Fur, Hébrard, Morin et Rousseau pour leur accueil très amical et leur aide efficace sur le gisement. Il remercie également le Commissariat à l'énergie atomique et la Direction de la Compagnie des mines d'uranium de Franceville qui l'ont autorisé à se rendre sur le gisement de Mounana.

Manuscrit reçu le 11 décembre 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- BAPST, G., SIAT, A., WEILL, R. (1965). — *Bull. Ser. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 18, n° 2, 111-115.
- BARIAND, P. et RIMSKY, A. (1963). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, xxxiv.
- BRANCHE, G., ROBERT, M.-E., CHANTRET, F., MORIGNAT, B., POUGET, R. (1957). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 245, 89.
- DES LIGNERIS, X. et BERNAZEAUD, J. (1960). — *Commissar. Energ. atom., Bull. Inform. sci. tech., Fr.*, 38.
- ROGOVA, V. P., SIDORENKO, G. A., KUSNEZOVA, N. N. (1966). — *Zap. Vsesojuzn. mineral. Obschest. S. S. S. R.*, 95, n° 4, 448.

EXTRAIT
du Bulletin de la Société française de Minéralogie
et de Cristallographie, 93, 1970.

Nouvelles données sur la vanuralite. Existence de la méta-vanuralite

PAR FABIEN CESBRON,

Laboratoire de minéralogie et de cristallographie associé au C. N. R. S., Faculté des sciences de Paris.

Résumé. — L'étude détaillée de la vanuralite a montré qu'il existait une forme moins hydratée, la méta-vanuralite, le passage de l'une à l'autre étant réversible et dépendant du degré hygrométrique de l'atmosphère.

La vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ est monoclinique $A2/a$ avec les paramètres $a = 10,55 \text{ \AA}$, $b = 8,44 \text{ \AA}$, $c = 24,52 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ$ et $Z = 4$. Les raies principales du diagramme de poudre indexé sont : 11,98 (FFF) 002, 5,98 (FF) 004, 3,975 (F) 006-022, 3,231 (F) $3\bar{1}\bar{1}$, 3,180 (F) $3\bar{1}\bar{3}$. Il existe une macle par pseudo-symétrie avec accolement suivant (001).

La méta-vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est triclinique avec $a = 10,46 \text{ \AA}$, $b = 8,44 \text{ \AA}$, $c = 10,43 \text{ \AA}$, $\alpha = 75^\circ 53'$, $\beta = 102^\circ 50'$, $\gamma = 90^\circ$ et $Z = 2$. Les raies principales du diagramme de poudre indexé sont : 9,92 (FFF), 001, 4,174 (FF), 021, 4,086 (F) 020-102, 3,240 (F) $3\bar{1}\bar{1}$, 3,155 (FF) 221- $3\bar{1}\bar{1}$, 3,073 (F) $3\bar{1}\bar{0}$ -221.

Le passage de la maille monoclinique à la maille triclinique s'effectue par diminution de la distance entre les plans (001) (clivage parfait) et glissement parallèlement au paramètre b .

La méta-vanuralite est stable ($8\text{H}_2\text{O}$) à 20°C dans une atmosphère dont le degré d'humidité relative est compris entre 47 et 28 %.

Abstract. — A detailed study of vanuralite has shown that a less hydrated form exists, meta-vanuralite, the transformation from one to the other being reversibly dependent on the humidity of the atmosphere.

Vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic $A2/a$ with $a = 10,55 \text{ \AA}$, $b = 8,44 \text{ \AA}$, $c = 24,52 \text{ \AA}$ and $\beta = 103^\circ$ and with $Z = 4$. The main powder lines with indices are 11,98 (vvs) 002, 5,98 (vs) 004, 3,795 (s) 006-022, 3,231 (s) $3\bar{1}\bar{1}$, 3,180 $\text{ \AA}$ (s) $3\bar{1}\bar{3}$. A twin by pseudosymmetry exists with composition plane (001).

Meta-vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is triclinic with $a = 10,46 \text{ \AA}$, $b = 8,44 \text{ \AA}$, $c = 10,43 \text{ \AA}$, $\alpha = 75^\circ 53'$, $\beta = 102^\circ 50'$, $\gamma = 90^\circ$ and with $Z = 2$. The main powder lines with indices are 9,92 (vvs) 001, 4,174 (vs) 021, 4,086 (s) 020-102, 3,240 (s) $3\bar{1}\bar{1}$, 3,155 (vs) 221- $3\bar{1}\bar{1}$, 3,073 $\text{ \AA}$ (s) $3\bar{1}\bar{0}$ -221.

The transition from a monoclinic to a triclinic cell occurs by reduction of the distance between the perfect (001) cleavage planes and slip parallel to the b -axis.

Meta-vanuralite ($8\text{H}_2\text{O}$) is stable at 20°C in an atmosphere of relative humidity between 47 and 28 %.

INTRODUCTION.

La vanuralite, uranyl-vanadate d'aluminium hydraté provenant du gisement d'uranium de Mounana, Gabon, décrite par Branche *et al.* (1963), a été réexaminé sur de nouveaux échantillons récoltés en 1963 et 1964 sur le même gisement. L'étude de ces cristaux a révélé que si les paramètres donnés par ces auteurs cor-

respondaient à la vanuralite monoclinique, par contre l'analyse chimique était celle d'une phase moins hydratée triclinique dérivant de la précédente par déshydratation et que nous appellerons donc méta-vanuralite (1).

(1) Ce nouveau minéral a été accepté par le Comité français de nomenclature puis soumis à la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux qui l'a accepté par 17 voix contre 1 (vote du 11 mars 1970).

ÉTUDE GONIOMÉTRIQUE.

Les cristaux mesurables sont assez rares et de plus très facilement clivables et déformables : les résultats ne sont donc pas très précis. A cette imprécision il faut ajouter celle due à une déshydratation partielle des cristaux qui amène un certain éparpillement des valeurs. Nous avons pu cependant observer nettement des cristaux de symétrie triclinique et d'autres monocliniques, ces derniers ayant été recueillis dans une petite géode où ils avaient été préservés de la déshydratation.

Les résultats, moyennes de plusieurs mesures, sont donnés dans le tableau I. La vanuralite a été orientée avec la direction $[010]$ perpendiculaire au plan de la projection stéréographique, orientation classique dans le cas d'un cristal monoclinique (P. Terpstra et L. W. Codd, 1961) ; la méta-vanuralite, dérivant du minéral précédent, a été orientée de la même façon. Pour la majorité des cristaux, « à mi-chemin » entre la vanuralite et la méta-vanuralite, il n'est évidemment plus possible d'assigner des valeurs déterminées aux coordonnées des différentes faces. Une projection orthographique d'un cristal de vanuralite est donnée figure 1 ; la face (111) , peu courante, n'a pas été dessinée (1).

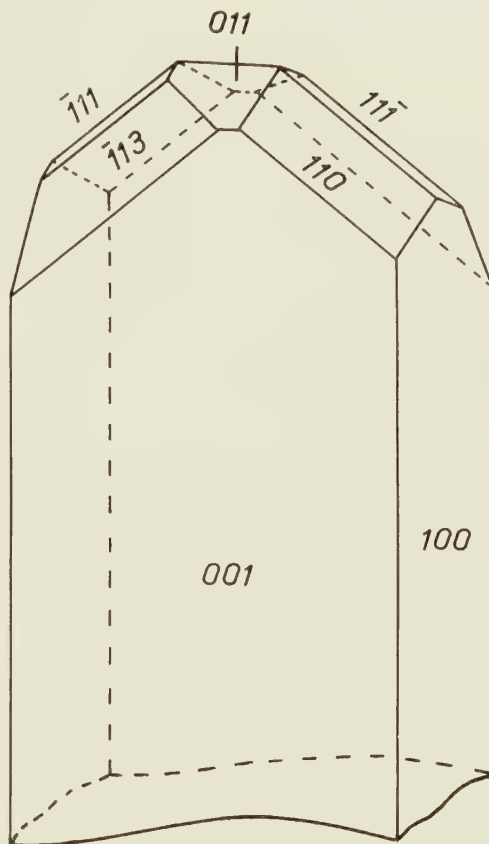


FIG. 1. — Cristal de vanuralite.

TABLEAU I.

Coordonnées des formes de la vanuralite et de la méta-vanuralite.

VANURALITE			MÉTA-VANURALITE		
$h\ k\ l$	ρ	φ	$h\ k\ l$	ρ	φ
(1 0 0)	90°	0°	(1 0 0)	90°	0°
(0 0 1)	90°	76° 40'	(0 0 1)	90°	76° 55'
(1 1 0)	39° 30'	0°	(1 1 0)	39° 15'	— 18° 05'
(0 1 1)	20° 10'	76° 40'	(0 1 1)	28° 35'	76° 55'
(1 1 1)	45° 35'	20° 40'	(1 1 1)	47°	29° 25'
($\bar{1}$ 1 1)	39° 55'	155° 20'	($\bar{1}$ 1 1)	41° 25'	142° 50'
($\bar{1}$ 1 3)	51°	118° 15'	($\bar{1}$ 1 0)	42° 30'	196° 05'
			(1 1 2)	60° 10'	50° 35'
			($\bar{1}$ 1 2)	54° 30'	111° 30'
$\alpha = 90^\circ$			$\alpha = 75^\circ 14'$		
$\beta = 103^\circ 20'$			$\beta = 102^\circ 33'$		
$\gamma = 90^\circ$			$\gamma = 89^\circ 39'$		

(1) La face (101) signalée par Branche *et al.* (1963) est en fait la face (100) , les cristaux étant limités par le prisme primitif,

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES.

Les dimensions des différentes mailles ont été mesurées par la méthode du cristal tournant et par la méthode de Weissenberg. La valeur du paramètre c de la vanuralite a été obtenue par la mesure des distances d_{001} sur un diffractogramme de poudre. Les résultats sont donnés dans le tableau II où l'on peut remarquer que les valeurs des angles α , β , γ sont en bon accord avec celles obtenues à partir des mesures goniométriques.

TABLEAU II.

Paramètres de la vanuralite et de la métavanuralite.

	VANURALITE	MÉTA-VANURALITE	VANURALITE (Branche <i>et al.</i> , 1963)
a	$10,55 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$10,46 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$10,44 \text{ \AA}$
b	$8,44 \pm 0,03$	$8,44 \pm 0,03$	8,56
c	$24,52 \pm 0,05$	$10,43 \pm 0,03$	20,35
α	90°	$75^\circ 53' \pm 20'$	90°
β	$103^\circ \pm 20'$	$102^\circ 50' \pm 20'$	103°
γ	90°	$90^\circ \pm 20'$	90°
Groupe spatial	$A2_1/a$	$P\bar{1}$ ou $P1$	$A2_1/a$
V	$2127 \text{ \AA}^3$	$868 \text{ \AA}^3$	
Z	4	2	4

Les valeurs des paramètres a et b de la vanuralite et de la méta-vanuralite sont très proches de celles des paramètres de la curiënite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,40$ et $b = 8,45 \text{ \AA}$) et de la francevillite $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,41$ et $b = 8,51 \text{ \AA}$) (F. Cesbron et N. Morin, 1968). Ces minéraux doivent donc posséder les mêmes feuillets $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2n-}$, parallèles au clivage parfait, que la carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$ ($a = 10,47$ et $b = 8,41 \text{ \AA}$, P. B. Barton, 1958) dont la structure a été étudiée par D. E. Appleman et H. T. Evans (1965).

Le passage de la maille monoclinique à la maille triclinique s'explique facilement si l'on constate que les valeurs de a , b , β et γ sont pratiquement identiques pour les deux espèces ; la figure 2 montre les nœuds des deux réseaux dans le plan yOz : la direction $[011]$ de la vanuralite (qui possède un réseau à bases centrées) devient la direction $[001]$ de la méta-vanuralite. Ceci s'obtient d'une part par la diminution de la distance entre les plans (001)

(clivage parfait) par suite de la déshydratation et d'autre part par un glissement de ces plans suivant une direction parallèle à b : la symétrie devient triclinique.

Les diagrammes de poudre de la vanuralite et de la méta-vanuralite sont donnés dans le tableau III. Il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs de d inférieures à $2 \text{ \AA}$, les raies devenant floues, surtout dans le cas de la méta-vanuralite. De plus, comme nous le montrerons plus loin, la déshydratation de la vanuralite est réversible et dépend du degré d'humidité de l'atmosphère ambiante ; il est



FIG. 2. — Passage de la maille monoclinique (o) de la vanuralite à la maille triclinique de la méta-vanuralite (x). b_M , c_M : paramètres de la maille monoclinique ; b_T , c_T : paramètres de la maille triclinique,

TABLEAU III.

Diagrammes de poudre de la vanuralite et de la méta-vanuralite de Mounana.

(Méthode Seemann-Bohlin par transmission, double monochromateur, chambre de 180 mm de circonférence, radiation K α du cuivre.)

VANURALITE				MÉTA-VANURALITE				MÉTA-VANURALITE (Branche <i>et al.</i> , 1963)	
$d_{obs.}$	I	h k l	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	h k l	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I
11,98	FFF	0 0 2	11,95	9,92	FFF	0 0 1	9,846	9,96	90
6,53	mf	1 1 $\bar{1}$	6,534	8,15	fff	0 1 0	8,172	5,00	80
		0 1 1	6,523	6,52	f	1 1 0	6,556	3,326	30
6,12	fff	1 1 1	6,076	6,29	f	$\bar{1}$ 1 1	6,257	2,679	25
5,98	FF	0 0 4	5,973	5,62	ff	0 1 $\bar{1}$	5,634	2,490	18
5,42	fff	1 1 $\bar{3}$	5,441	5,10	mF	2 0 0	5,086	2,001	8
5,14	mF	2 0 0	5,140	5,02	mf	2 0 $\bar{1}$	5,011	1,919	8
4,405	ff	2 1 $\bar{1}$	4,473	4,972	mf	0 0 2	4,923	1,662	5
4,230	fff	0 2 0	4,220	4,630	fff	1 $\bar{1}$ 1	4,607	1,600	4
		2 1 $\bar{3}$	4,201	4,438	ffd	2 1 0	4,433	1,424	2
3,975	Fd	0 0 6	3,982	4,174	FF	0 2 1	4,160		
		0 2 2	3,979	4,086	F	0 2 0	4,086		
3,453	fff	0 2 4	3,447			1 0 2	4,080		
3,423	fff	1 2 $\bar{4}$	3,404	3,642	mf	0 2 2	3,621		
3,267	mf	2 2 $\bar{2}$	3,267	3,566	fff	$\bar{1}$ 2 2	3,545		
		2 2 0	3,262	3,482	f	2 $\bar{1}$ 1	3,491		
3,231	F	3 1 $\bar{1}$	3,237			0 2 $\bar{1}$	3,478		
3,180	F	3 1 $\bar{3}$	3,186	3,300	mf	1 2 2	3,291		
3,063	mfd	3 1 1	3,065	3,276	mf	$\bar{2}$ 2 1	3,283		
		2 2 $\bar{4}$	3,052			0 0 3	3,282		
2,992	fff	2 1 $\bar{7}$	2,987			2 2 0	3,278		
		0 0 8	2,986	3,240	F	$\bar{3}$ 1 1	3,220		
2,925	f	1 2 $\bar{6}$	2,915	3,204	mF	2 1 2	3,195		
2,778	fff	0 3 1	2,794			2 0 2	3,191		
2,758	fff	3 1 3	2,758	3,155	FF	2 2 1	3,161		
2,725	ff	2 2 $\bar{6}$	2,721			3 1 $\bar{1}$	3,152		
		1 3 $\bar{1}$	2,714	3,073	F	3 $\bar{1}$ 0	3,070		
2,697	fff	3 2 $\bar{2}$	2,698			2 2 $\bar{1}$	3,062		
2,200	d	4 0 $\bar{8}$	2,200	3,003	f	3 0 1	3,001		
		4 2 $\bar{4}$	2,202			1 1 3	2,999		
		4 2 0	2,195	2,950	mf	$\bar{1}$ 2 3	2,960		
2,175	d	3 3 $\bar{3}$	2,178			0 2 3	2,943		
		0 3 $\bar{7}$	2,171			3 1 1	2,941		
2,092	f	4 2 $\bar{6}$	2,100	2,840	d	1 2 $\bar{2}$	2,842		
		3 3 $\bar{5}$	2,095			3 1 $\bar{2}$	2,839		
				2,719	d	0 3 0	2,724		
						2 1 $\bar{3}$	2,722		
						$\bar{1}$ 3 1	2,715		
						2 $\bar{2}$ 1	2,712		
				2,661	mf	1 3 0	2,670		
						2 2 $\bar{2}$	2,664		
				2,478	fff	4 1 $\bar{1}$	2,482		
						0 3 $\bar{1}$	2,471		

FF : très très forte ; FF : très forte ; F : forte ; mF : moyennement forte ; mf : moyennement faible ; f : faible ; ff : très faible ; fff : très très faible ; d : diffuse.

donc fréquent d'observer la présence des deux phases, avec prédominance de l'une ou de l'autre, sur les diagrammes de poudre (raies intenses à 11,98 et 9,92 Å en particulier).

La vanuralite présente une macle, assez rare il est vrai, par pseudo-symétrie. Le plan d'accolement est le plan (001) et la rangée pratiquement perpendiculaire à ce plan est la rangée [102] : cette dernière fait un angle de 0° 42' avec la normale au plan (001).

COMPOSITION CHIMIQUE.

Une nouvelle analyse chimique, dont les résultats sont donnés dans le tableau IV en même temps que ceux publiés par G. Branche

soit $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ alors que celle donnée par G. Branche *et al.* (1963) correspond à $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dans le paragraphe suivant nous montrerons que si cette dernière formule est celle de la méta-vanuralite, la première correspond en fait à une vanuralite ayant déjà subi un début de déshydratation.

Quelques essais de synthèse ont été réalisés mais ils n'ont pas donné de résultats positifs jusqu'ici :

— de la carnotite a été traitée par une solution suffisamment concentrée de nitrate d'aluminium maintenue à 100° C durant six jours ; à pH 3 le diagramme de poudre a révélé que la carnotite n'était pas transformée tandis qu'à pH 6 la structure de la carnotite com-

TABLEAU IV.

Analyses chimiques de la vanuralite et de la méta-vanuralite.

	1	2	3	4	5
	VANURALITE		MÉTA-VANURALITE (Branche <i>et al.</i> , 1963)		
	%		%	%	%
UO ₃	59,03	2,11	59,63	56,52	59,71
V ₂ O ₅	17,74	1	18,61	17,97	19,00
Al ₂ O ₃	5,05	0,51	5,30	5,04	5,32
H ₂ O.....	18,40	10,48	16,20	20,47	15,97
Total.....	100,22		99,74	100,00	100,00

1. Vanuralite ayant subi un début de déshydratation. Analyste : H. Vachey.
2. Rapports moléculaires pour l'analyse précédente.
3. Méta-vanuralite. Analyste : R. Pouget, *in* Branche *et al.*, 1963.
4. Composition théorique pour $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.
5. Composition théorique pour $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

et al. (1963), a été effectuée par la méthode suivante (analyste : H. Vachey) :

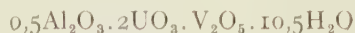
Al : extraction de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme, le vanadium et l'uranium étant complexés, puis dosage par colorimétrie.

V : dosage colorimétrique par l'eau oxygénée.

U : dosage colorimétrique par le dibenzoylméthane.

H₂O : dosage par la méthode de Penfield.

Cette analyse conduit à la composition :



mençait à être détruite sans apparition des raies de la vanuralite ;

une solution de nitrate d'uranium, de nitrate d'aluminium et d'anhydride vanadique en proportions stœchiométriques maintenue en tube scellé à 180° C et à pH 2 a bien fourni un précipité, mais différent de la vanuralite.

COMPORTEMENT THERMIQUE.

a. Analyses thermogravimétriques.

Ayant observé que la vanuralite se déshydratait et se réhydratait facilement, nous avons

étudié la déshydratation isotherme à 20° C en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. Cette méthode a déjà été employée avec succès par J. Beintema (1938) pour étudier la déshydratation de l'autunite et par Stern *et al.* (1956) dans le cas de la tyuyamunite. Elle consiste à mesurer les variations de poids d'un échantillon placé dans une enceinte maintenue à température constante, la pression de vapeur d'eau étant obtenue avec des mélanges de titre connu d'eau et d'acide sulfurique. Cette méthode est couramment employée par les chimistes mais il semble qu'elle le soit trop peu en minéralogie où les minéraux d'altération très hydratés et dont la déshydratation est souvent mal connue sont pourtant assez nombreux. Son principal inconvénient est cependant sa longueur d'exécution, l'équilibre n'étant parfois atteint qu'au bout de deux ou trois semaines.

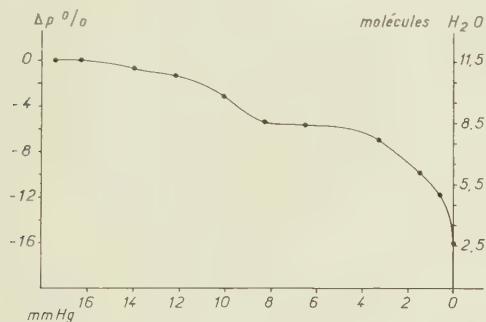
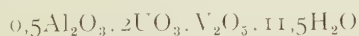
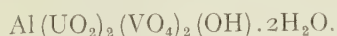


FIG. 3. — Déshydratation isotherme à 20° C de la vanuralite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

La figure 3 représente la courbe de déshydratation isotherme de la vanuralite. Pour une atmosphère saturée en vapeur d'eau à 20° C (pression partielle égale à 17,4 mm de mercure) la composition de la vanuralite est :



soit $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. La composition $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ correspondant à la méta-vanuralite est obtenue pour un domaine de pression compris entre 8,3 et 5 mm_{Hg}, ce qui correspond à une atmosphère dont le degré d'humidité relative varie de 47 à 28 %. A partir de 5 mm_{Hg} la déshydratation reprend et l'on arrive, pour 0 mm_{Hg} (déshydratation sur P_2O_5), à la composition :



Cette dernière est obtenue sur la courbe de la

figure 4, représentant cette fois la déshydratation de la méta-vanuralite en fonction de la température, au point où la pente de la courbe varie brusquement (environ 170° C).

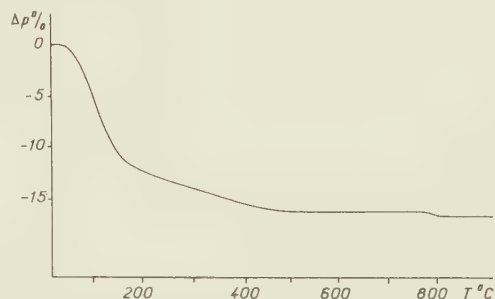


FIG. 4. — Courbe thermogravimétrique de la méta-vanuralite. Prise de 300 mg, vitesse de chauffe de 150° C/h.

b. Analyses thermiques différentielles.

Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareillage du type Mazières (Bureau de Liaison) sur des prises de 6 mg avec une vitesse de chauffe de 600° C/h. Les différentes courbes obtenues sont données sur la figure 5 :

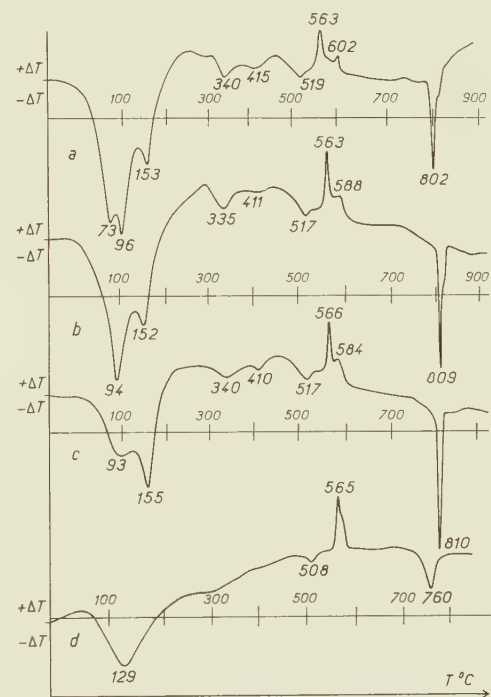
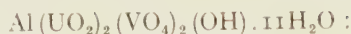


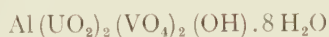
FIG. 5. — Courbes d'analyse thermique différentielle : a) vanuralite, b) méta-vanuralite, c) méta-vanuralite en voie de déshydratation, d) méta-vanuralite déshydratée sous atmosphère d'azote. Prises de 6 mg, vitesse de chauffe de 600° C/h.

Figure 5 a. — A. T. D. de :



on observe différents pics endothermiques dus à la déshydratation, puis deux pics exothermiques à 563 et 602° C qui doivent correspondre à une recristallisation de la phase anhydre. Le pic endothermique à 810° C marque non seulement un départ d'oxygène conformément à la réaction $3\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2\text{O}_2$ (perte de poids vers 775° C sur la figure 4) comme l'ont fait déjà remarquer G. Branche *et al.* (1963), mais aussi à la fusion du composé anhydre.

Figure 5 b. — A. T. D. de :



(méta-vanuralite) : le premier pic, propre à la vanuralite, a entièrement disparu ; il correspondait donc à la perte de $3\text{H}_2\text{O}$.

Figure 5 c. — A. T. D. d'une méta-vanuralite en voie de déshydratation.

Figure 5 d. — A. T. D. d'une méta-vanuralite maintenue préalablement quatre jours dans une atmosphère d'azote débarrassé des traces de vapeur d'eau par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré. Le nombre de molécules d'eau restantes doit être compris ici entre 4,5 et 2,5. Sous atmosphère d'azote le départ d'oxygène a lieu vers 760° C tandis que la fusion n'a plus lieu, le produit final restant pulvérulent.

BIBLIOGRAPHIE

- APPLEMAN, D. E. et EVANS, H. T. (1965). — *Amer. Mineralogist*, 50, 825-842.
- BARTON, P. B. (1958). — *Amer. Mineralogist*, 43, 799-817.
- BEINTEMA, J. (1938). — *Rec. travaux chim. Pays-Bas*, 57, 155-157.
- BRANCHE, G., BARIAND, P., CHANTRET, F., POUGET, R., RIMSKY, A. (1963). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 256, 5374-5376.
- CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.
- STERN, T., STIEFF, L., GIRHARD, M., MEYROWITZ, R. (1956). — *Amer. Mineralogist*, 41, 187-201.
- TERPSTRA, P. et COLD, L. W. (1961). — *Crystallography*, Londres, Longmans, p. 249.

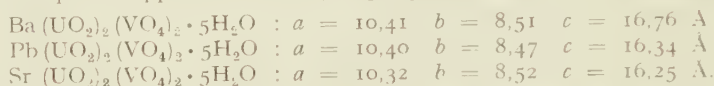
EXTRAIT
du Bulletin de la Société française de Minéralogie
et de Cristallographie, 93, 1970.

Étude cristallographique et comportement thermique des uranyl-vanadates de Ba, Pb, Sr, Mn, Co et Ni ¹

PAR FABIEN CESBRON,

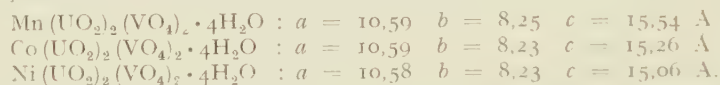
Laboratoire de minéralogie-cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences, Paris.

Résumé. — La synthèse des composés de formule $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ avec $M = Ba, Pb, Sr$ a été réalisée en tubes scellés à 180° C. Les cristaux sont orthorhombiques et appartiennent au groupe spatial *Pcan*. Leurs paramètres sont :



Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent des pics endothermiques correspondant successivement à la déshydratation, à la fusion du produit anhydre puis à un départ d'oxygène.

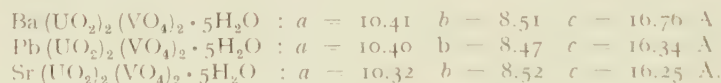
Les composés $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ avec $M = Mn, Co$ et Ni appartiennent au groupe spatial *Pnam*.



Leur déshydratation isotherme (20° C) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et leur comportement thermique ont été étudiés.

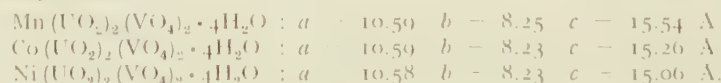
Abstract. — The synthesis of compounds of formula $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ with $M = Ba, Pb, Sr$ has been achieved in sealed tube at 180° C.

The crystals are orthorhombic and crystallise in the space group *Pcan*. Their parameters are :



The DTA curves show endothermic peaks corresponding respectively to dehydration, melting of anhydrous product and then to the loss of oxygen.

The compounds $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ with $M = Mn, Co, Ni$ crystallise in the space group *Pnam*.



The isothermal dehydration at 20° C as a function of the partial pressure of water vapour and their thermal behaviour have been studied.

INTRODUCTION.

Les uranyl-vanadates naturels actuellement connus sont la carnotite $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$,

la sengiërite $Cu_2(UO_2)_2(VO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$, la vanuralite $Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 11H_2O$ qui sont monocliniques, la méta-vanuralite $Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$ triclinique et enfin la tyuya-

(1) Cet article fait partie d'une thèse de doctorat d'État ès sciences physiques, enregistrée au C. N. R. S. sous le

n° A. O. 4465, et soutenue devant la Faculté des sciences de Paris, le 15 juin 1970.

munitite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, la méta-tyuyamunitite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{-}3\text{H}_2\text{O}$, la francevillite $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et la curienite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui sont orthorhombiques.

La vanuralite et la méta-vanuralite mise à part, tous ces minéraux ont été obtenus par synthèse.

Les trois derniers des vanadates précédemment cités ont des paramètres très voisins mais des groupes de symétrie différents : *Pcan* pour la francevillite et la curienite (F. Cesbron et N.

de celle de la francevillite. Effectivement, les cristaux obtenus, de formule $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sont isostructuraux de la francevillite et de la curienite. Les paramètres de ces composés sont donnés dans le tableau I : si les valeurs de *a* et *b* varient peu, le paramètre *c* augmente très nettement en fonction du rayon ionique. Le tableau II donne seulement le dépouillement du diagramme de poudre de l'uranyl-vanadate de strontium, les autres ayant été publiés précédemment (F. Cesbron et N. Morin, 1968).

TABLEAU I. Propriétés cristallographiques des composés synthétiques de formule

$\text{M}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$.

M	$r_{\text{M}^{2+}}$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	VOLUME	Z	GROUPE SPATIAL
Ba.....	1,43 Å	10,41 Å	8,51 Å	16,76 Å	1 485 Å ³	4	<i>Pcan</i>
Pb.....	1,32	10,40	8,47	16,34	1 436	4	<i>Pcan</i>
Sr.....	1,27	10,32	8,52	16,25	1 429	4	<i>Pcan</i>

Morin, 1968) et *Pnam* (ou *Pna2*) pour la méta-tyuyamunitite (G. Donnay et J. D. M. Donnay, 1954). Les rayons ioniques du baryum (1,43 Å) et du plomb (1,32 Å) différant notablement de celui du calcium (1,06 Å), nous avons donc tenté la synthèse d'uranyl-vanadates de métaux bivalents, le rayon ionique des cations étant compris entre ceux du plomb et du calcium d'une part, et inférieur à celui du calcium d'autre part.

La méthode a été la même que celle utilisée pour la synthèse de la curienite et de la francevillite (F. Cesbron et N. Morin, 1968) : action d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle et de nitrate du cation choisi sur de l'anhydride vanadique ou du métavanadate de sodium, en tube scellé et à la température de 180° C. Les précipités, généralement bien cristallisés, ont été étudiés à l'aide des rayons X ainsi que par les méthodes d'analyse thermique. Nous avons également obtenu l'uranyl-vanadate de fer ferreux par action d'une solution de sulfate d'uranyle et de sulfate ferreux sur du métavanadate de sodium mais le précipité obtenu était très mal cristallisé.

COMPOSÉS DU GROUPE DE LA FRANCEVILLITE.

a) Propriétés cristallographiques.

Le strontium ayant un rayon ionique égal à 1,27 Å, on pouvait prévoir une structure du type

b) Comportement thermique.

La courbe d'analyse thermique différentielle de l'uranyl-vanadate de strontium (fig. 1 c) est comparée avec celles des deux autres composés synthétiques (fig. 1 a et 1 b). Ces courbes présentent des pics endothermiques correspondant successivement à la déshydratation, à la fusion du composé anhydre et finalement à un départ d'oxygène conformément à la réaction $3\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2\text{O}_2$.

Les analyses thermogravimétriques, réalisées à l'aide d'une électrobalance CAHN RG et avec une vitesse de chauffe malheureusement différemment (100° C/h) de celle employée précédemment (600° C/h), sont reproduites sur la figure 2.

— uranyl-vanadate de baryum (fig. 2 a) : les deux départs d'eau principaux (de 20 à 90° C et de 90° C à 120° C) correspondent aux deux pics endothermiques à 112 et 156° C ; le troisième (de 120 à 340° C) pourrait être attribué au point d'inflexion (176° C), très peu marqué, de la courbe correspondante ;

— uranyl-vanadate de plomb (fig. 2 b) : la distinction entre les deux premiers départs d'eau (de 20 à 80° C et de 80 à 100° C) est moins nette mais encore nettement visible sur la courbe d'analyse thermique différentielle ;

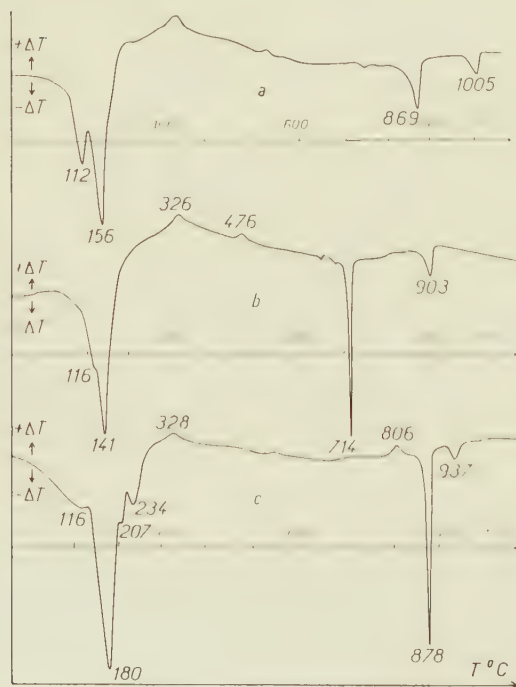
— uranyl-vanadate de strontium (fig. 2 c) : les quatre départs successifs observés (de 20 à 100 100° C, de 100 à 130° C, de 130 à 185° C et enfin

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$d_{\text{obs.}}$	I	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	I	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$
8,14	FF $\bar{F}$	0 0 2	8,12	2,560	f	4 0 0	2,580
6,50	ff	1 1 0	6,57			2 2 4	2,554
6,08	ff	1 1 1	6,00	2,515	f	3 1 4	2,509
5,17	f	2 0 0	5,16	2,281	fff	0 2 6	2,286
5,12	f	1 1 2	5,11			3 1 5	2,277
4,355	ff	2 0 2	4,356	2,237	fff	3 2 4	2,235
4,253	F $\bar{F}$	0 2 0	4,260			1 2 6	2,232
		2 1 1	4,259	2,195	ff	3 3 0	2,190
4,185	fff	1 1 3	4,179			1 1 7	2,189
4,064	m $\bar{F}$	0 0 4	4,062	2,122	m $\bar{F}$	2 3 4	2,122
3,830	ff	1 2 1	3,827			2 0 7	2,117
3,775	mf	0 2 2	3,773	2,097	fff	1 3 5	2,094
3,292	FF	2 2 0	3,285	2,070	mf	1 4 1	2,069
3,200	FF	2 2 1	3,220			3 2 5	2,066
		2 0 4	3,192			3 1 6	2,065
		3 1 0	3,190	2,037	fff	4 2 3	2,044
3,052	F	2 2 2	3,046			0 0 8	2,031
2,980	FFF	2 1 4	2,989	2,011	ff	3 3 3	2,030
		3 1 2	2,969			1 4 2	2,020
2,945	mf	0 2 4	2,940			5 1 0	2,006
2,745	f	2 0 5	2,750	1,975	f	2 3 5	1,976
		3 1 3	2,748			4 1 5	1,966
2,714	ff	0 0 6	2,708	1,953	mf	5 1 2	1,948
2,590	f	1 3 2	2,595			1 4 3	1,947

Méthode Seeman-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence, double monochromateur, radiation K α du cuivre.



de 185 à 300° C) peuvent être attribués aux quatre pics endothermiques de la courbe d'analyse thermique différentielle correspondante. Bien qu'aucun palier ne soit obtenu, ces départs représentent la perte successive de 1,6, 2, 1 et enfin la dernière molécule d'eau. En effet, si les deux premiers vanadates ont une teneur en eau bien établie ($5\text{H}_2\text{O}$) et ne possèdent pas de phase plus hydratée, il semble que l'uranyl-vanadate de strontium puisse avoir une teneur en eau plus importante lorsque le degré d'humidité relative de l'atmosphère est élevé : $5,6\text{H}_2\text{O}$ dans le cas de la figure 2 c.

Tous ces composés se réhydratent entièrement après un chauffage poussé jusqu'à 400-450° C ; il est également possible de les déshydrater en majeure partie et à la température ambiante en les maintenant sur de l'anhydride phosphorique : dans ces conditions la francevillite naturelle perd

FIG. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle :

- a) uranyl-vanadate de baryum (francevillite)
- b) — — — plomb (curiënite)
- c) — — — strontium.

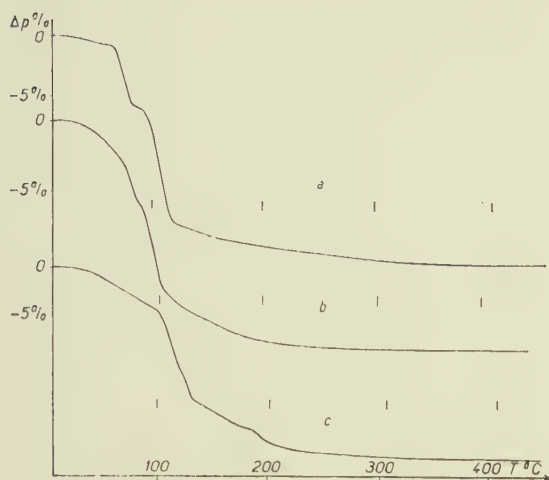


FIG. 2. — Courbes d'analyse thermogravimétrique :

- a) uranyl-vanadate de baryum (francevillite)
 b) — — — plomb (curiénite)
 c) — — — strontium.

7,8 % sur un total de 8,85 % en H_2O . Là aussi la réhydratation est complète au bout de quelques heures.

La figure 3 montre la courbe de déshydratation isotherme (20° C) de la curiénite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. N'ayant pas de balance de Mac Bain à notre disposition, la curiénite (250 mg) a été placée dans une boîte à tarer, pouvant être fermée hermétiquement, introduite dans un tube au fond duquel se trouve une solution aqueuse d'acide sulfurique de densité connue. Lorsque l'équilibre est atteint, une pesée de la boîte à tarer indique la déshydratation du produit en fonction de la densité de la solution choisie et donc de la tension de vapeur

compris entre 15 et 3 mmHg, ce qui correspond à une atmosphère ayant un degré d'humidité relative compris entre 86 et 17 %.

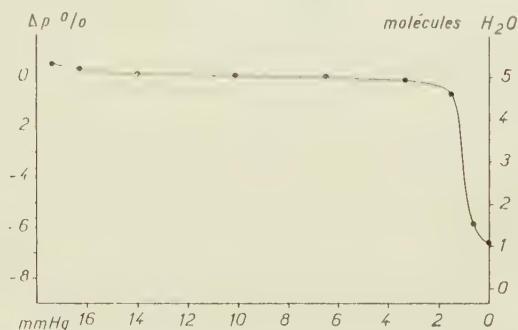


FIG. 3. — Déshydratation isotherme (20° C) de la curiénite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

COMPOSÉS DU GROUPE DE LA MÉTA-TYUYAMUNITE.

a) Propriétés cristallographiques.

Les uranyl-vanadates de manganèse ($r^{2+} = 0,91 \text{ \AA}$), de cobalt (0,82 Å) et de nickel (0,78 Å) ont donné des cristaux morphologiquement semblables à ceux des composés précédents : losanges aplatis suivant (001) (clivage parfait) et limités par la forme {110}. La couleur est orangée pour les composés de Mn et de Co et jaune très légèrement verdâtre pour celui de Ni. Des études à l'aide d'une chambre de Weissenberg ont montré que le groupe spatial était *Pnam*, donc le même que celui de la méta-tyuyamunite ($a = 10,63$, $b = 8,36$ et $c = 16,96 \text{ \AA}$; Donnay et Donnay, 1954).

TABLEAU III.

Propriétés cristallographiques des composés synthétiques de formule

$M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ avec $M = Mn, Co, Ni$.

M	$r_{M^{2+}}$	a	b	c	VOLUME	Z	GROUPE SPATIAL
Mn.....	0,91 Å	10,59 Å	8,25 Å	15,54 Å	1 358 Å	4	<i>Pnam</i>
Co.....	0,82	10,59	8,23	15,26	1 330	4	<i>Pnam</i>
Ni.....	0,78	10,58	8,23	15,06	1 311	4	<i>Pnam</i>

d'eau correspondante. Cette courbe montre que la composition $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ est obtenue dans un domaine de pression de vapeur

Le tableau III ressemble les valeurs des paramètres de ces trois uranyl-vanadates ; le dépouillement des diagrammes de poudre est donné

TABLEAU IV.

Diagramme de poudre de $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$d_{\text{obs.}}$	I	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	I	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$
7,77	FFF	0 0 2	7,70	2,411	III	1 2 5	2,419
6,52	F	1 1 0	6,51			2 3 1	2,411
6,01	ff	1 1 1	6,00	2,400	III	1 1 6	2,405
5,30	F	2 0 0	5,29			4 1 2	2,398
4,995	f	1 1 2	4,988	2,359	III	4 0 1	2,355
4,460	ff	2 1 0	4,456	2,324	III	2 3 2	2,328
4,376	f	2 0 2	4,375			2 0 6	2,325
4,286	ff	2 1 1	4,283	2,195	II	1 3 4	2,195
4,132	FF	0 2 0	4,125			0 2 6	2,193
4,046	fff	1 1 3	4,051	2,142	I	3 3 0	2,169
3,880	F	0 0 4	3,883	2,114	III	3 3 1	2,149
3,732	fff	1 2 1	3,731			1 2 6	2,147
3,646	F	0 2 2	3,643			4 2 2	2,142
3,446	fff	1 2 2	3,445	2,092	I	1 1 7	2,099
3,375	fff	2 1 3	3,377			3 3 2	2,089
3,330	ff	1 1 4	3,334	2,094	III	2 3 4	2,096
3,251	FFF	2 2 0	3,254			0 4 0	2,093
3,129	ff	2 0 4	3,131	2,053	I	0 3 5	2,059
3,090	fff	1 2 3	3,086			5 1 0	2,052
2,999	FFF	2 2 2	3,001			1 2 3	2,047
		3 1 2	2,994	2,024	II	2 2 6	2,026
2,828	mf	0 2 4	2,827			3 1 6	2,024
2,667	mf	3 2 0	2,682	1,994	III	1 3 5	2,021
		1 3 0	2,662			3 3 3	2,001
2,590	ff	0 0 6	2,588	1,985	III	0 4 2	1,993
2,492	ml	2 2 4	2,494			2 1 7	1,986
		3 1 4	2,490	1,963	III	5 1 2	1,983
		4 1 1	2,488			1 4 2	1,959

TABLEAU V.

Diagramme de poudre de $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$d_{\text{obs.}}$	I	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	I	$h\ k\ l$	$d_{\text{calc.}}$
7,65	FFF	0 0 2	7,63	2,478	ml	2 2 1	2,474
6,51	F	1 1 0	6,50			3 1 1	2,471
6,00	fff	1 1 1	5,98	2,177	ml	1 3 1	2,180
5,31	F	2 0 0	5,30			4 0 1	2,175
4,960	f	1 1 2	4,947	2,08	ml	3 3 2	2,084
4,450	fff	2 1 0	4,453	2,054	ml	0 4 0	2,058
4,352	ff	2 0 2	4,350			2 3 1	2,053
4,119	FF	0 2 0	4,115			5 1 0	2,051
4,015	fff	1 1 3	4,006	2,006	I	2 2 6	2,003
3,825	F	1 2 0	3,836			1 3 5	2,003
		0 0 1	3,815			1 4 1	2,002
3,628	F	0 2 2	3,622			3 1 6	2,002
3,295	fff	1 1 1	3,290	1,982	ml	5 1 2	1,981
3,247	FFF	2 2 0	3,249	1,954	III	2 1 7	1,958
		3 1 0	3,244			1 4 2	1,953
3,099	ff	2 0 1	3,095	1,920	II	4 2 4	1,923
2,991	FFF	2 2 2	2,989			2 4 0	1,918
		3 1 2	2,986	1,886	I	4 3 1	1,890
2,804	mf	0 2 1	2,798			3 3 4	1,884
2,663	mf	1 3 0	2,656	1,862	ff	5 2 0	1,883
2,550	ff	0 0 6	2,543			2 4 2	1,860
2,513	ff	2 1 5	2,518				
		1 3 2	2,508				

dans les tableaux IV, V et VI. L'uranyl-vanadate de fer ferreux ($r^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$) a donné un diagramme de poudre identique à celui de l'uranyl-vanadate de cobalt.

4 *b* et 4 *c* indique que dans une atmosphère saturée, cette teneur augmente d'autant plus que le rayon ionique du cation se rapproche de celui du calcium, l'uranyl-vanadate correspondant,

TABLEAU VI.

Diagramme de poudre de $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$d_{\text{obs.}}$	I	$h \ k \ l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	I	$h \ k \ l$	$d_{\text{calc.}}$
7,56	FFF	0 0 2	7,53	2,410	fff	0 3 3	2,407
6,50	F	1 1 0	6,50			2 3 1	2,404
5,98	ff	1 1 1	5,97	2,349	fff	1 3 3	2,347
5,30	F	2 0 0	5,29			1 1 0	2,341
5,00	fff	2 0 1	4,991	2,169	mf	1 3 4	2,170
4,930	f	1 1 2	4,919			3 3 0	2,165
4,462	fff	2 1 0	4,450			4 0 4	2,164
4,348	f	2 0 2	4,329	2,150	ff	0 2 6	2,143
4,304	fff	0 1 3	4,285			3 3 1	2,143
4,125	FF	0 2 0	4,115	2,138	fff	4 2 2	2,134
3,984	ff	1 1 3	3,972	2,084	mf	0 1 7	2,082
3,843	fff	1 2 0	3,835			3 3 2	2,081
		2 1 2	3,831	2,053	mf	0 4 0	2,057
3,780	mF	0 0 4	3,765			5 1 0	2,049
3,720	fff	1 2 1	3,717			2 3 4	2,045
3,620	F	2 0 3	3,641	1,990	mf	2 0 7	1,993
		0 2 2	3,611			1 3 5	1,992
3,422	fff	1 2 2	3,417			4 0 5	1,988
3,252	FFF	1 1 4	3,257			3 3 3	1,988
		2 2 0	3,248	1,953	f	1 4 2	1,951
3,082	f	2 0 4	3,067	1,919	f	2 4 0	1,918
3,056	fff	1 2 3	3,048			4 2 4	1,916
2,988	FFF	2 2 2	2,982	1,888	fff	4 3 1	1,889
2,787	mf	0 2 4	2,778	1,880	mf	0 0 8	1,883
2,660	mf	1 3 0	2,656			5 2 0	1,882
2,520	fff	3 2 2	2,523	1,859	f	2 4 2	1,858
		4 1 0	2,518	1,850	fff	4 3 2	1,846
2,512	ff	0 0 6	2,510	1,826	fff	5 2 2	1,826
		1 3 2	2,504			1 3 6	1,824
						4 0 6	1,821

b) Composition chimique.

L'analyse chimique de l'uranyl-vanadate de nickel a fourni les résultats suivants (analyste : H. Vachey) : $\text{V}_2\text{O}_5 = 20,83\%$; $\text{UO}_3 = 63,40\%$; $\text{NiO} = 17,70\%$; $\text{H}_2\text{O} = 7,70\%$; total = $99,72\%$ ce qui conduit à la formule $\text{NiO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ soit $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

c) Comportement thermique.

L'étude de la teneur en eau à 20°C en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (fig. 4 a,

la méta-tyuyamunite, ayant une phase plus hydratée avec $8\text{H}_2\text{O}$: la tyuyamunite.

Ceci est particulièrement net pour l'uranyl-vanadate de manganèse qui, pour une pression égale à $17,4 \text{ mm Hg}$, contient $5,5\text{H}_2\text{O}$, la composition $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ n'étant obtenue qu'à partir de 6 mm . L'appareillage, très simple, utilisé ne nous permettant pas d'obtenir des pressions de vapeur plus élevées, il ne nous a pas été possible d'atteindre la phase la plus hydratée de cet uranyl-vanadate. En ce qui concerne les composés à Co et Ni, la composition avec $4\text{H}_2\text{O}$ est obtenue à partir de 12 mm Hg .

Les courbes d'analyse thermogravimétrique

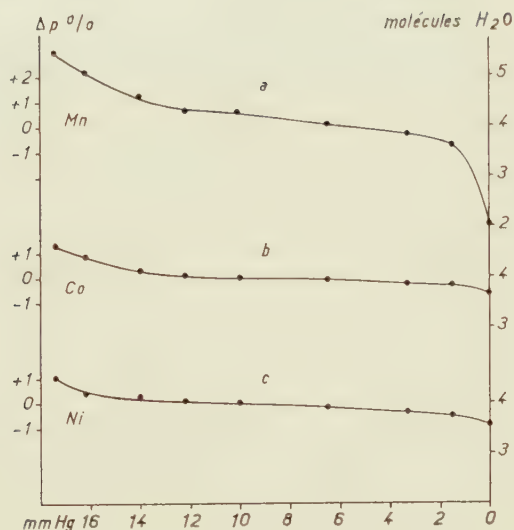


FIG. 4. — Courbes de déshydratation isotherme (20° C) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau :

- a) uranyl-vanadate de manganèse
 b) — — cobalt
 c) — — nickel.

de ces composés, réalisées sans précautions spéciales, sont données sur la figure 5. L'eau en excédent par rapport à la composition avec 4H₂O part évidemment à basse température :

— Uranyl-vanadate de manganèse (fig. 5 a) : les compositions Mn (UO₂)₂ (VO₄)₂ · 4H₂O, Mn (UO₂)₂ (VO₄)₂ · 2H₂O, Mn (UO₂)₂ (VO₄)₂ · H₂O et enfin Mn (UO₂)₂ (VO₄)₂ sont obtenues successivement aux points A, B, C et D de la courbe de la figure 5 a.

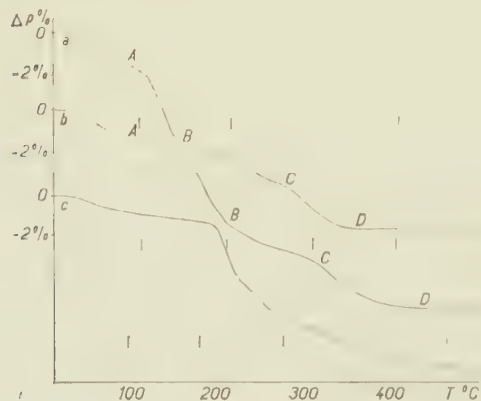


FIG. 5. — Courbes d'analyse thermogravimétrique :

- a) uranyl-vanadate de manganèse
 b) — — cobalt
 c) — — nickel.

— Uranyl-vanadate de cobalt (fig. 5 b) : des compositions avec le même nombre de molécules d'eau sont obtenues aux points A, B, C et D de la courbe de la figure 5 b.

Uranyl-vanadate de nickel (fig. 5 c) : il n'est plus possible de distinguer les différents départs comme dans les cas précédents.

Comme les autres, ces trois composés se ré-hydratent entièrement après déshydratation.

Les courbes d'analyse thermique différentielle sont données sur la figure 6 :

— Uranyl-vanadate de manganèse (fig. 6 a) : le premier pic endothermique à 74° C correspond à la perte à basse température déjà observée ; les trois suivants respectivement à 181, 243 et 342° C correspondent au départ de deux, une et enfin de la dernière molécule d'eau. Ici, le départ d'oxygène (pic endothermique irréversible à 785° C) précède la fusion du composé déshydraté (pic endothermique réversible à 850° C).

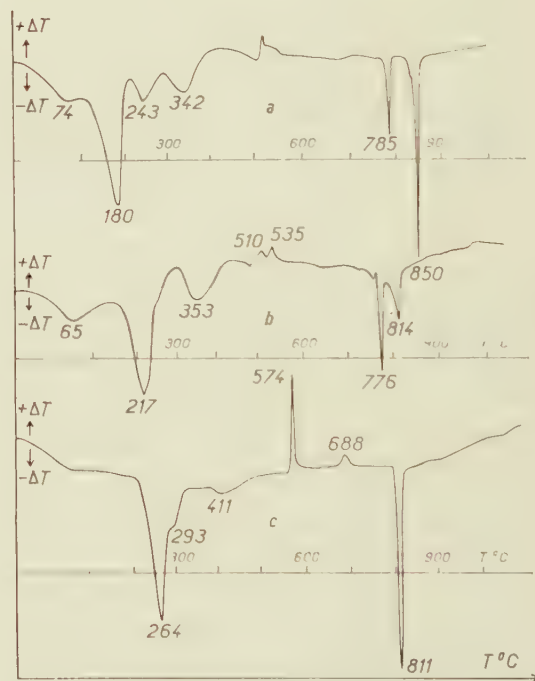


FIG. 6. — Courbes d'analyse thermique différentielle,

- a) uranyl-vanadate de manganèse
 b) — — cobalt
 c) — — nickel.

— Uranyl-vanadate de cobalt (fig. 6 b) : on note toujours le départ à basse température (65° C) dû à l'eau en excédent. Le départ de la troisième molécule d'eau (point d'inflexion vers

252° C), de même que sur la courbe thermogravimétrique correspondante, est beaucoup moins marqué. Le départ d'oxygène (814° C) a lieu après la fusion (776° C) comme pour les composés du groupe de la francevillite.

— Uranyl-vanadate de nickel (fig. 6 c) : on remarque un pic exothermique à 574° C, beaucoup plus important que dans les cas précédents, dû très vraisemblablement à la recristallisation rapide du composé anhydre. La fusion a lieu en même temps que le départ d'oxygène (pic endothermique important à 811° C) ; sous l'atmosphère d'azote, la fusion n'a plus lieu et le départ d'oxygène s'observe vers 771° C.

OCCURENCES.

Si, parmi ces composés synthétiques, seules la francevillite et la curiéinite sont connues actuellement dans la nature, il est cependant possible que d'autres soient découverts un jour. Ainsi, pour le cobalt, on connaît déjà l'uranyl-arséniat correspondant : la méta-kirchheimerite ; pour le fer les uranyl-arséniates et les uranyl-phosphates correspondants : la méta-kahlérinite et la métabassétite. Enfin Breithaupt (1865) aurait observé un uranyl-phosphate de manganèse dans lequel un peu de phosphore serait remplacé par du vanadium : la fritzscheite.

Manuscrit reçu le 23 février 1970.

BIBLIOGRAPHIE

BREITHAUPT (1865). — *B. H. Zeitung*, Leipzig, 24, 302.
CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.

DONNAY, G. et DONNAY, J. D. M. (1954). — *U. S. Geol. Surv.*, TE1, 507.

EXTRAIT
du Bulletin de la Société française de Minéralogie
et de Cristallographie, 93, 1970.

Structure cristalline de l'uranyl-vanadate de nickel tetrahydraté $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR JACQUES BORÈNE ET FABIEN CESBRON (1),

Laboratoire de minéralogie et de cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences de Paris.

Résumé. — La structure cristalline de $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été résolue à l'aide des données de diffraction des rayons X à trois dimensions, mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius.

Le groupe spatial est *Pnam*. Le facteur *R* obtenu est égal à 0,069 avec les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les cations et isotrope pour les atomes d'oxygène.

Le cristal est constitué par des feuillets $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$ parallèles au plan (001) contenant les centres de symétrie. Les atomes de nickel et les quatre molécules d'eau qui lui sont liées sont dans les miroirs non translatatoires. L'octaèdre de coordination des atomes d'oxygène entourant le nickel est complété par l'un des atomes d'oxygène appartenant au groupement uranyle et son symétrique par rapport au miroir non translatatoire.

Abstract. — The crystal structure of $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been solved using three-dimensional X-ray diffraction data obtained with an automatic diffractometer. The space group is *Pnam*. The final *R* factor is 0.069 with anisotropic thermal parameters for the cations and isotropic factors for the oxygen atoms.

The crystal is built up by $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$ slabs parallel to (001) which contain symmetry centers. Nickel atoms and the four water molecules linked to them lie in the mirror plane. The octahedron of oxygen around nickel is completed by oxygens from uranyl group symmetrically related by the mirror plane.

I. — INTRODUCTION.

L'étude des uranyl-vanadates du gisement de Mounana, Gabon (Cesbron, 1968, 1970 *a* et 1970 *b*) a montré que ces minéraux avaient des paramètres *a* et *b* du même ordre de grandeur. D'autre part un certain nombre de composés de strontium, manganèse, cobalt et nickel, ayant les mêmes caractéristiques ont pu être synthétisés (F. Cesbron, 1970 *c*). Aussi a-t-il semblé intéressant d'entreprendre la détermination de la structure de certains d'entre eux

afin de les comparer à celle de la Cs-carnotite qui a été déterminée par D. E. Appleman et H. T. Evans (1965) et qui se compose de feuillets $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$ se superposant à l'aide d'une translation parallèle au paramètre *c*.

Notre but était donc de retrouver, éventuellement, cette unité structurale et ainsi de prévoir, de façon plus générale, les structures des uranyl-vanadates connaissant les éléments de symétrie de leur maille. Les uranyl-vanadates de nickel et de plomb (la curiénite, dont la description de la structure sera publiée ultérieurement) ont été retenus pour cette étude d'une part parce qu'ils sont peu hydratés (respectivement 4 et 5H₂O) et d'autre part parce que les cristaux peuvent être obtenus aisément par synthèse et présentent des réflexions nettes.

(1) Cet article fait partie d'une thèse de Doctorat d'État es sciences physiques, enregistrée au C. N. R. S. sous le n° A. O. 4465, qui a été soutenue devant la Faculté des sciences de Paris le 15 juin 1970.

STRUCTURE.

II a. — Détermination de la structure.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius avec le rayonnement filtré du cuivre, car l'uranium présente une absorption trop importante avec le rayonnement du molybdène interdisant donc l'obtention de réflexions hkl d'ordre élevé.

Les paramètres cristallographiques mesurés à l'aide du diffractomètre sont : $a = 10,60$ Å, $b = 8,25$ Å et $c = 15,12$ Å et donc en bon accord avec ceux trouvés précédemment (F. Cesbron, 1970 c). Les deux groupes de symétrie possibles étant $Pnam$ et $Pna2_1$, la mesure des intensités des réflexions hkl et $h\bar{k}l$ a montré que ces intensités étaient identiques aux écarts-types de mesure près et que le cristal était donc centré, la dispersion anormale de l'uranium n'étant pas négligeable ($\Delta f''$ de l'ordre de 16). Le groupe spatial $Pnam-D_{2h}^{16}$ a donc été retenu.

Les 737 réflexions indépendantes non nulles mesurées ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation, puis des corrections d'absorption ont été faites à l'aide du programme de Busing et Levy modifié par P. Laruelle et adapté au diffractomètre Nonius par J. Borène (programme Pyrite).

Un diagramme de Patterson à trois dimensions a ensuite permis de trouver les vecteurs U-U, U-V et U-Ni et ainsi de localiser les atomes

d'uranium, de vanadium et de nickel, ce dernier étant placé à une translation $1/2 c$ près : sa position exacte a été déterminée à l'aide d'un affinement et de sections de densité électronique. L'uranium et le vanadium sont en position générale 8 (d) et le nickel en position particulière 4 (c) (dans le miroir non translatatoire).

Ensuite tous les atomes d'oxygène ont été localisés à l'aide de sections différences de densité électronique, les contributions de l'uranium, du vanadium et du nickel ayant été soustraites. Les atomes d'oxygène entourant le vanadium (groupement $V_2O_8^{6-}$) et l'uranium (groupement UO_2^{2+}) sont en position générale 8 (d) et les quatre molécules d'eau entourant le nickel sont en position particulière 4 (c).

Un affinement par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de Busing et Levy a donné un facteur R égal à 0,069 en tenant compte de la dispersion anormale, de l'agitation thermique anisotrope de l'uranium, du nickel et du vanadium et de l'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène et des molécules d'eau. Il semble difficile d'abaisser beaucoup cette valeur ; en effet, les cristaux très absorbants ($\mu = 1100$ cm $^{-1}$) ayant un clivage très facile sont toujours très aplatis (le cristal losangique utilisé mesurait 160 μ suivant a , 124 μ suivant b , avec une épaisseur de 24 μ) et les facteurs de correction d'absorption sur les intensités sont compris entre 5 et 116 ; aussi une faible erreur dans la mesure des dimensions du cristal peut-elle entraîner une erreur non négligeable sur les facteurs de structure.

TABLEAU I.

Paramètres atomiques et erreurs standard pour l'uranyl-vanadate de nickel tétrahydraté.

ATOME	x	$10^3 \sigma (x)$	y	$10^3 \sigma (y)$	z	$10^3 \sigma (z)$
U.....	0,1827	0,1	— 0,0150	0,2	— 0,0022	0,1
V.....	0,0379	0,7	0,6461	0,8	0,0508	0,5
Ni.....	0,1895	1,1	0,0443	1,4	0,25	0,0
O ₁	0,1107	2,6	0,4436	3,4	0,0044	2,1
O ₂	0,0250	2,9	0,6175	3,8	0,1581	2,0
O ₃	— 0,0078	3,1	0,8463	3,8	0,0215	2,0
O ₄	0,1992	2,9	0,7174	3,7	0,0387	1,9
O ₅	0,1813	2,8	— 0,0719	3,7	— 0,1169	2,0
O ₆	0,1892	2,6	0,0478	3,5	0,1153	1,9
H ₂ O ₍₁₎	0,0046	6,5	— 0,0101	8,0	0,25	0,0
H ₂ O ₍₂₎	0,2290	6,1	— 0,1972	7,4	0,25	0,0
H ₂ O ₍₃₎	0,3726	5,5	0,1153	7,4	0,25	0,0
H ₂ O ₍₄₎	0,1525	4,7	0,2869	6,2	0,25	0,0

TABLEAU II.

Facteurs d'agitation thermique

ANISOTROPES

ATOME	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U.....	0,0009	0,0022	0,0008	0,0001	0,0001	0,0001
V.....	0,0003	— 0,0035	0,0000	0,0016	0,0001	— 0,0003
Ni.....	0,0061	0,0080	0,0017	— 0,0010	0,0	0,0

ISOTROPES

ATOME	B	ATOME	B
O ₁	0,6348	H ₂ O ₍₁₎	3,4176
O ₂	1,0823	H ₂ O ₍₂₎	3,3171
O ₃	1,3665	H ₂ O ₍₃₎	2,7779
O ₄	0,9328	H ₂ O ₍₄₎	1,7536
O ₅	0,6884		
O ₆	0,2664		

Les paramètres de position des atomes sont donnés dans le tableau I et les facteurs d'agitation thermique dans le tableau II. (La valeur négative du facteur β_{22} du vanadium est de l'ordre de grandeur de l'écart type sur β_{22} .)

II b. — Description de la structure.

II b₁. Structure des feuillets $[(\text{UO}_2)_2 \text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$

Tous les uranyl-vanadates naturels connus jusqu'ici ont des valeurs de a et de b (paramètres parallèles au clivage parfait) pratiquement identiques et devraient donc présenter le feuillet $[(\text{UO}_2)_2 \text{V}_2\text{O}_8]_n^{2n-}$ caractéristique de la structure de la carnotite, laquelle a été déterminée, ainsi que celle de $\text{Cs}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$, par D. E. Appleman et H. T. Evans (1965).

On retrouve effectivement un feuillet du même type dans la structure de l'uranyl vanadate de nickel. Il est composé de groupements V_2O_8 formés par deux pyramides VO_5 à base carrée mettant en commun une des arêtes de leur base, le centre de symétrie se trouvant au milieu de celle-ci : les sommets de ces pyramides pointent donc dans des directions opposées (fig. 1). Ces groupements V_2O_8 sont reliés entre eux par des

atomes d'uranium, ceux-ci se trouvant au centre d'un pentagone constitué par cinq atomes d'oxygène appartenant à trois groupements V_2O_8 différents ; l'ion uranyle UO_3^{2+} , prati-

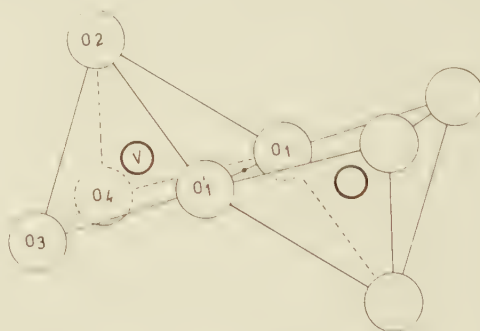


FIG. 1. — Groupement V_2O_8 formé par deux pyramides VO_5 symétriques par rapport au centre de symétrie.

quement linéaire, est presque perpendiculaire au plan de ce pentagone (fig. 2).

Les distances V-O et U-O sont données dans le tableau III et les principaux angles du polyèdre de coordination autour de l'uranium sont données dans le tableau IV.

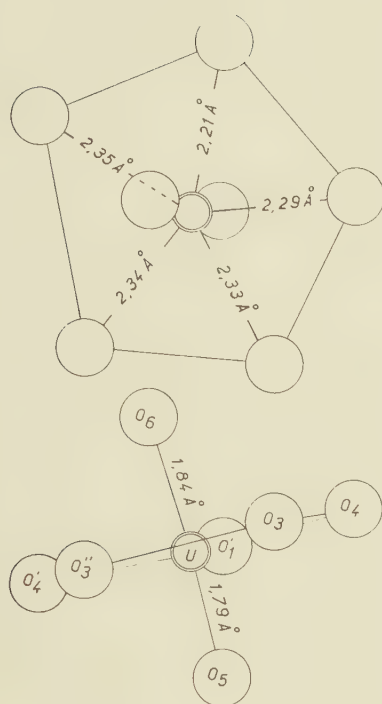


FIG. 2. — Polyèdre de coordination des atomes d'oxygène autour de l'uranium.

TABLEAU III.

Distances interatomiques
vanadium-oxygène et uranium-oxygène.

V-O ₁ = 1,96 ± 0,03 Å	U-O ₅ = 1,79 ± 0,03 Å
V-O _{1'} = 1,93 ± 0,03 Å	U-O ₆ = 1,84 ± 0,03 Å
V-O ₂ = 1,64 ± 0,03 Å	U-O ₃ = 2,33 ± 0,03 Å
V-O ₃ = 1,77 ± 0,03 Å	U-O ₄ = 2,29 ± 0,03 Å
V-O ₄ = 1,81 ± 0,03 Å	U-O ₇ = 2,34 ± 0,03 Å
	U-O ₈ = 2,35 ± 0,03 Å
	U-O ₁ = 2,21 ± 0,03 Å

TABLEAU IV.

Angles oxygène-uranium-oxygène
dans le polyèdre de coordination
de l'uranium.

O ₅ -U-O ₃ = 90,74°	O ₆ -U-O ₃ = 91,26°
O ₅ -U-O ₄ = 90,54°	O ₅ -U-O ₁ = 90,45°
O ₅ -U-O ₇ = 91,63°	O ₆ -U-O ₇ = 89,01°
O ₅ -U-O ₁ = 89,76°	O ₆ -U-O ₁ = 88,26°
O ₅ -U-O ₁ = 87,33°	O ₆ -U-O ₁ = 91,19°
O ₅ -U-O ₆ = 178°	

A part la distance V-O₂, plus courte que la distance correspondante (1,71 Å) trouvée dans la carnotite par D. E. Appleman et H. T. Evans

Bul. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1970.

(1965), les liaisons V-O sont du même ordre de grandeur que celles observées par ces auteurs, la distance moyenne étant ici de 1,82 Å contre 1,86 Å dans la carnotite-Cs.

Les liaisons uranyles sont ici un peu plus longues (1,77 et 1,77 Å dans la carnotite) que dans l'uranyl-vanadate de potassium, par contre les distances U-O dans le plan du pentagone sont très voisines avec une valeur moyenne de 2,30 Å pour 2,32 Å dans la carnotite.

Quant aux distances O-O dans la pyramide VO₅ (tableau V) leur longueur moyenne est égale à 2,67 Å et là aussi cette valeur concorde bien avec la valeur moyenne des distances équivalentes dans la carnotite qui est de 2,72 Å.

TABLEAU V.

Distances oxygène-oxygène
dans la pyramide VO₅.

O ₁ -O _{1'} = 2,52 ± 0,04 Å	O ₂ -O ₄ = 2,70 ± 0,04 Å
O ₁ -O ₂ = 2,87 ± 0,04 Å	O ₁ -O ₄ = 2,49 ± 0,04 Å
O ₁ -O ₃ = 2,88 ± 0,04 Å	O ₃ -O ₄ = 2,45 ± 0,04 Å
O ₂ -O ₃ = 2,81 ± 0,04 Å	O ₃ -O ₁ = 2,65 ± 0,04 Å

II b₂. Liaisons entre les feuillets

De même que dans la carnotite, il n'y a pas de liaisons entre les atomes d'oxygène d'un feuillet et les atomes d'uranium ou de vanadium d'un feuillet voisin. La liaison entre feuillets est assurée par les atomes de nickel qui sont entourés d'une part par les quatre molécules d'eau situées au même niveau, d'autre part par deux atomes d'oxygène : l'atome O₆ de l'ion uranyle et son symétrique par rapport au miroir non translatore. L'octaèdre NiO₂(H₂O)₄ est ainsi placé entre deux ions uranyles UO₂²⁺ symétriques par rapport au plan des molécules d'eau. Les distances Ni-O et Ni-H₂O sont données dans le tableau VI et les distances entre atomes d'oxygène et molécules d'eau dans l'octaèdre NiO₂-(H₂O)₄ sont rassemblées dans le tableau VII.

TABLEAU VI.

Distances interatomiques
nickel-oxygène et nickel-H₂O.

Ni-O ₆ = 2,03 ± 0,03 Å	Ni-H ₂ O ₍₁₎ = 2,01 ± 0,05 Å
Ni-O ₆ = 2,03 ± 0,03 Å	Ni-H ₂ O ₍₂₎ = 2,03 ± 0,04 Å
	Ni-H ₂ O ₍₃₎ = 2,02 ± 0,04 Å
	Ni-H ₂ O ₍₄₎ = 2,03 ± 0,03 Å

TABLEAU VII.

Distances interatomiques oxygène-H₂O
et H₂O-H₂O.

H ₂ O ₍₁₎ -H ₂ O ₍₂₎	= 2,83 ± 0,06 Å
H ₂ O ₍₂₎ -H ₂ O ₍₃₎	= 2,99 ± 0,06 Å
H ₂ O ₍₃₎ -H ₂ O ₍₄₎	= 2,72 ± 0,05 Å
H ₂ O ₍₄₎ -H ₂ O ₍₁₎	= 2,90 ± 0,06 Å
O ₆ -H ₂ O ₍₁₎	= 2,86 ± 0,05 Å
O ₆ -H ₂ O ₍₂₎	= 2,89 ± 0,05 Å
O ₆ -H ₂ O ₍₃₎	= 2,86 ± 0,05 Å
O ₆ -H ₂ O ₍₄₎	= 2,85 ± 0,04 Å

TABLEAU VIII.

Angles O-Ni-H₂O et H₂O-Ni-H₂O
dans l'octaèdre de coordination du nickel.

O ₆ -Ni-H ₂ O ₍₁₎	= 90,00°	H ₂ O ₍₁₎ -Ni-H ₂ O ₍₂₎	= 88,97°
O ₆ -Ni-H ₂ O ₍₂₎	= 90,81°	H ₂ O ₍₂₎ -Ni-H ₂ O ₍₃₎	= 94,93°
O ₆ -Ni-H ₂ O ₍₃₎	= 89,85°	H ₂ O ₍₃₎ -Ni-H ₂ O ₍₄₎	= 84,29°
O ₆ -Ni-H ₂ O ₍₄₎	= 89,19°	H ₂ O ₍₄₎ -Ni-H ₂ O ₍₁₎	= 91,81°

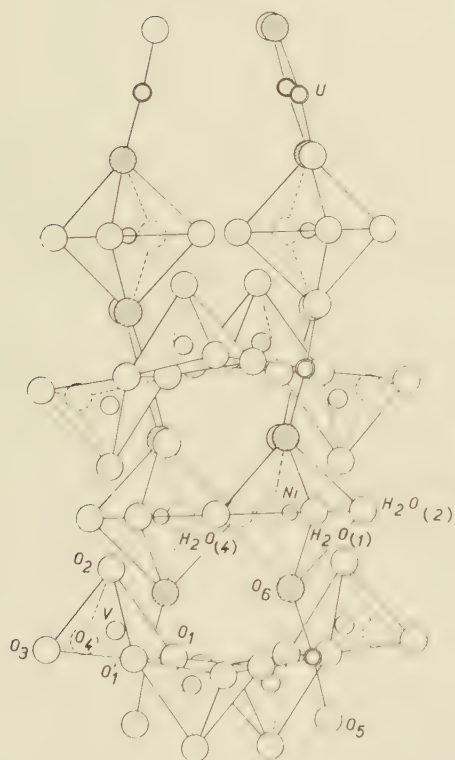
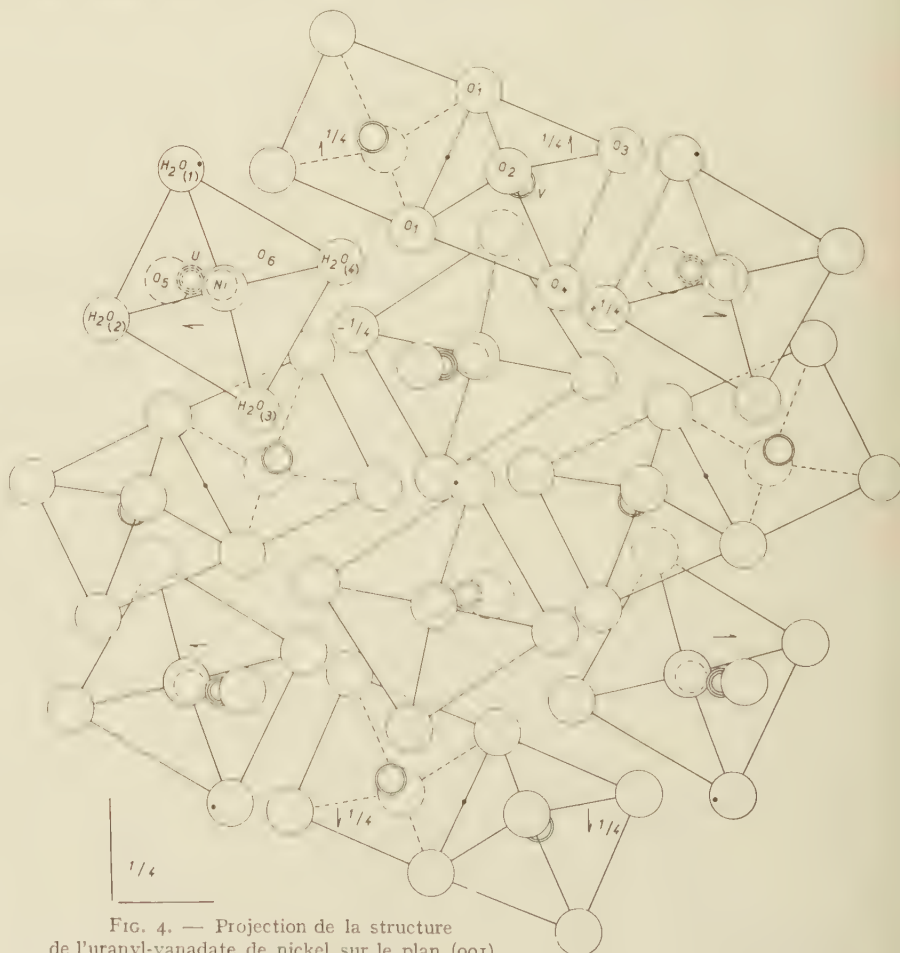
FIG. 3. — Projection de la structure de l'uranyl vanadate de nickel sur le plan (100). Les atomes d'oxygène O₆, appartenant à l'octaèdre de coordination du nickel, sont hachurés.

FIG. 4. — Projection de la structure de l'uranyl-vanadate de nickel sur le plan (001).

Cet octaèdre, qui ne possède qu'un plan de symétrie, n'est pas très déformé ainsi que le montrent les distances Ni-O précédentes et les angles O₆-Ni-H₂O et H₂O-Ni-H₂O rassemblées dans le tableau VIII.

La figure 3 représente la projection de cette structure sur le plan (100) ; il convient de noter que si les atomes de nickel assurent la liaison entre deux feuillets consécutifs par l'intermédiaire des atomes d'oxygène liés à l'uranium, il n'existe pas de chaîne continue Ni-O-U-O-Ni..., puisque les atomes de nickel situés à la cote 1/4 suivant z ne se superposent pas à ceux placés à la cote 3/4. Afin de rendre plus claire cette figure, nous avons hachuré les atomes d'oxygène O₆ appartenant à l'octaèdre entourant le nickel.

La figure 4 représente la projection de cette structure sur le plan (001). La distance entre les atomes d'oxygène situés au sommet de deux pyramides VO₅ appartenant à deux groupe-

**Liste des facteurs de structure observés et calculés
pour l'uranyl-vanadate de nickel tétrahydraté.**

h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}
0	0	2	460,66	476,11	1	5	15	132,69	133,36	3	1	5	341,61	346,50	6	3	12	71,27	69,99
0	0	4	520,36	560,40	1	6	1	81,88	81,16	3	1	6	20,10	11,03	6	3	14	86,49	86,43
0	0	6	309,56	306,53	1	6	3	153,35	162,49	3	1	6	206,92	307,16	6	4	3	198,15	211,44
0	0	8	476,41	436,56	1	6	5	87,45	32,76	3	1	8	36,65	31,77	6	4	5	52,40	52,40
0	0	10	198,66	188,75	1	6	7	130,03	135,58	3	1	10	309,02	201,81	6	4	7	82,34	82,37
0	0	12	270,11	271,67	1	6	9	51,41	15,74	3	1	12	329,00	321,84	6	4	9	22,16	25,79
0	0	14	179,61	177,27	1	6	11	168,74	156,13	3	1	14	262,19	231,31	6	4	11	41,65	34,48
0	0	16	250,45	266,68	1	6	13	88,66	61,61	3	1	16	33,64	20,04	6	4	13	60,18	60,79
0	1	1	23,18	10,40	1	6	15	115,15	197,42	3	1	18	235,07	236,16	6	4	15	60,27	55,09
0	1	3	117,84	106,41	1	6	17	177,37	125,16	3	1	20	235,07	236,16	6	4	17	29,57	32,41
0	1	5	91,70	73,69	1	6	19	43,36	6,54	3	1	22	69,27	191,91	6	4	19	58,53	66,22
0	1	7	135,53	133,63	1	6	21	11,61	31,02	3	1	24	33,05	31,96	6	4	21	62,06	66,95
0	1	9	31,21	21,94	1	6	23	103,92	106,26	3	2	2	76,12	71,45	6	5	3	170,56	143,46
0	1	11	43,27	41,32	1	7	1	15,57	-1,15	3	2	4	22,13	16,17	6	5	5	44,94	17,97
0	1	13	17,06	19,04	1	7	3	69,61	60,94	3	2	6	28,53	15,19	6	5	7	124,65	121,51
0	1	15	421,09	465,56	1	7	5	196,04	96,46	3	2	8	16,50	4,41	6	5	9	45,17	34,03
0	2	2	344,02	333,70	1	7	7	21,00	23,06	3	2	10	37,50	57,91	6	5	11	147,70	147,28
0	2	4	367,04	368,20	1	7	9	135,84	109,41	3	2	12	32,50	32,75	6	5	13	51,60	56,26
0	2	6	324,09	328,37	1	7	11	19,86	15,50	3	2	14	35,05	32,75	6	5	15	29,95	13,83
0	2	8	416,98	414,56	1	7	13	116,04	121,55	3	2	16	52,17	54,77	6	5	17	93,50	85,20
0	2	10	329,96	336,99	1	7	15	108,74	125,31	3	2	18	66,05	69,52	6	5	19	60,17	57,11
0	2	12	302,13	300,49	1	7	17	126,00	124,20	3	2	20	127,29	211,67	6	5	21	268,17	267,39
0	2	14	220,77	225,57	1	8	1	52,13	70,87	3	3	2	161,09	166,16	6	6	3	63,78	57,36
0	2	16	230,27	238,90	1	8	3	164,70	169,15	3	3	4	301,70	296,90	6	6	5	43,78	32,75
0	3	1	63,98	60,51	1	8	5	67,11	31,19	3	3	6	43,74	39,70	6	6	7	35,26	47,66
0	3	3	18,94	11,80	1	8	7	142,85	165,13	3	3	8	337,96	337,11	6	6	9	23,67	27,97
0	3	5	30,70	34,18	1	8	9	66,97	56,19	3	3	10	290,16	286,70	6	6	11	39,27	41,65
0	3	7	71,63	76,51	1	8	11	160,35	169,07	3	3	12	47,86	46,11	6	6	13	131,97	129,54
0	3	9	34,68	67,38	1	8	13	47,26	26,78	3	3	14	340,79	344,92	6	6	15	36,90	4,22
0	3	11	31,29	35,83	2	0	3	277,13	264,25	3	3	16	289,20	280,60	6	7	1	169,10	169,61
0	3	13	43,69	45,63	2	0	5	73,97	73,97	3	3	18	229,41	251,78	6	7	3	109,33	109,33
0	3	15	287,20	275,86	2	0	7	178,85	167,45	3	3	20	21,01	19,11	6	7	5	119,79	140,02
0	4	2	276,70	250,12	2	0	9	247,23	246,96	3	3	22	190,03	186,89	6	7	7	47,68	19,00
0	4	4	367,75	333,83	2	0	11	80,14	72,50	3	3	24	23,15	21,88	6	7	9	172,95	174,38
0	4	6	299,86	269,81	2	0	13	187,29	170,77	3	3	26	73,40	75,93	6	7	11	44,01	9,87
0	4	8	361,73	336,99	2	0	15	111,29	116,88	3	3	28	19,68	25,96	6	7	13	109,33	109,33
0	4	10	270,09	285,43	2	0	17	14,86	24,26	3	3	30	44,03	44,03	6	7	15	23,67	26,73
0	4	12	269,52	263,18	2	0	19	246,30	233,23	3	3	32	35,28	35,28	6	7	17	46,46	48,00
0	4	14	199,19	200,83	2	0	21	67,68	66,05	3	3	34	48,38	43,55	6	7	19	264,11	239,78
0	5	1	92,93	95,65	2	0	23	210,87	203,76	3	3	36	56,94	53,04	6	7	21	17,60	10,43
0	5	3	65,92	59,08	2	0	25	29,63	29,06	3	3	38	31,22	30,88	6	7	23	169,59	169,59
0	5	5	94,63	94,63	2	0	27	131,22	131,22	3	3	40	47,90	39,59	6	7	25	339,17	339,17
0	5	7	17,42	17,78	2	0	29	66,44	71,61	3	3	42	16,63	12,09	6	7	27	46,77	30,74
0	5	9	78,58	74,78	2	0	31	149,47	157,05	3	3	44	28,66	26,46	6	7	29	247,60	236,11
0	5	11	252,83	276,23	2	0	33	76,05	70,31	3	3	46	235,00	227,37	6	7	31	17,60	10,43
0	5	13	289,07	288,80	2	0	35	55,22	44,81	3	3	48	256,61	254,28	6	7	33	169,59	169,59
0	5	15	267,45	272,42	2	0	37	68,18	59,46	3	3	50	39,27	27,24	6	7	35	243,95	244,62
0	5	17	276,75	217,30	2	0	39	70,02	59,46	3	3	52	244,59	235,58	6	7	37	46,46	48,00
0	5	19	179,70	171,74	2	0	41	17,18	14,40	3	3	54	36,67	36,67	6	7	39	264,11	239,78
0	5	21	165,69	161,07	2	0	43	32,75	31,22	3	3	56	34,67	36,45	6	7	41	17,60	10,43
0	5	23	175,01	164,00	2	0	45	28,18	22,65	3	3	58	228,65	228,65	6	7	43	114,33	114,33
0	5	25	197,89	197,41	2	0	47	16,59	18,57	3	3	60	199,47	202,86	6	7	45	63,52	63,59
0	5	27	167,57	175,03	2	0	49	32,72	29,25	3	3	62	63,07	61,37	6	7	47	106,90	103,64
0	5	29	169,31	174,21	2	0	51	23,88	24,78	3	3	64	19,00	19,00	6	7	49	30,22	30,22
0	5	31	153,95	160,41	2	0	53	284,80	279,93	3	3	66	25,39	25,39	6	7	51	20,39	20,39
1	1	1	95,53	95,53	2	2	1	219,89	225,76	3	4	1	51,55	49,52	6	8	1	39,48	32,41
1	1	3	164,19	159,00	2	2	3	32,59	23,78	3	4	3	46,33	48,53	6	8	3	17,09	18,98
1	1	5	21,16	19,96	2	2	5	216,21	205,91	3	4	5	39,46	41,79	6	8	5	20,43	13,85
1	1	7	174,09	176,95	2	2	7	56,85	51,61	3	4	7	51,61	51,61	6	8	7	18,66	18,66
1	1	9	110,73	104,18	2	2	9	234,19	229,20	3	4	9	61,44	66,55	6	8	9	344,87	350,90
1	1	11	206,71	197,35	2	2	11	23,99	20,45	3	4	11	222,67	224,72	6	8	11	258,00	265,36
1	1	13	163,66	152,12	2	2	13	191,04	184,27	3	4	13	231,61	240,30	6	8	13	76,27	68,83
1	1	15	72,98	72,09	2	2	15	39,28	39,28	3	4	15	40,61	42,27	6	8	15	269,00	273,89
1	1	17	131,97	121,12	2	2	17	170,49	161,07	3	4	17	207,79	211,36	6	8	17	59,27	69,27
1	1	19	81,17	80,74	2	2	19	144,42	140,05	3	4	19	27,66	30,73	6	8	19	223,60	220,09
1	1	21	61,34	62,85	2	2	21	33,51	34,50	3	4	21	181,05	186,02	6	8	21	73,33	73,65
1	1	23	91,00	88,42	2	2	23	69,65	60,80	3	4	23	30,74	36,11	6	8	23	248,80	241,28
1	1	25	35,92	27,52	2	2	25	94,66	90,03	3	4	25	127,95	122,43	6	8	25	19,93	26,01
1	1	27	67,62	67,62	2	2	27	57,66	57,66	3	4	27	63,82	69,47	6	8	27	185,24	179,00
1	1	29	72,93	81,29	2	2	29	39,77	35,61	3	4	29	24,11	12,92	6	8	29	201,03	191,64
1	1	31	103,44	84,77	2	2	31	40,75	34,96	3	4	31	78,00	83,54	6	8	31	20,84	17,06
1	1	33	40,50	40,81	2	2	33	50,25	44,38	3	4	33	45,54	44,39	6	8	33	27,33	20,12
1	1	35	36,22	24,09	2	2	35	54,69	50,50	3	4	35	54,26	54,04	6	8	35	46,67	51,01
1	1	37	89,84	89,84	2	2	37	45,22	37,44	3	4	37	48,81	36,92	6	8	37	36,49	37,25
1	1	39	53,63	45,00	2														

h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}	h	k	l	F _{obs.}	F _{calc.}
6	1	12	272.80	271.06	7	2	6	66.44	56.98	8	3	8	18.01	16.50	10	2	1	25.30	9.49
6	2	0	224.48	229.27	7	3	8	75.49	78.40	8	3	0	25.27	29.04	10	2	2	95.76	109.25
6	2	2	229.98	219.51	7	2	10	103.68	102.08	8	4	0	250.87	251.79	10	2	4	125.40	122.43
6	2	4	50.87	51.34	7	2	12	58.93	56.00	8	4	2	223.64	228.04	10	2	6	86.41	91.10
6	2	6	244.34	242.14	7	3	0	71.56	71.79	8	4	3	39.10	41.26	10	2	7	33.60	24.59
6	2	8	210.31	208.24	7	3	1	50.10	50.47	8	4	5	33.36	37.87	10	3	0	46.15	46.87
6	2	10	70.19	63.00	7	3	2	79.87	79.45	8	4	7	211.77	228.55	10	3	1	27.27	25.50
6	2	12	260.77	254.14	7	3	3	16.08	20.71	8	4	9	36.74	46.09	10	3	2	76.04	71.61
6	2	14	202.45	201.42	7	3	4	59.53	58.87	8	4	11	225.21	214.29	10	3	4	51.89	55.96
6	2	16	36.77	32.11	7	3	5	55.66	54.69	8	4	13	22.03	22.19	10	3	6	26.88	29.29
6	2	18	200.02	196.00	7	3	6	172.19	171.19	8	4	15	190.84	196.61	10	3	8	65.31	66.55
6	3	0	44.51	51.52	7	3	8	43.84	46.49	8	5	0	32.25	22.06	10	4	0	136.88	144.27
6	3	1	21.24	20.09	7	3	10	35.86	43.51	8	5	2	23.86	25.31	10	4	2	117.85	122.94
6	3	2	93.87	92.84	7	3	11	59.92	58.12	8	5	4	43.76	44.57	11	1	0	276.62	301.44
6	3	4	34.04	27.37	7	4	0	113.18	106.15	8	5	6	189.06	184.54	11	1	2	223.09	247.00
6	3	6	22.92	19.76	7	4	2	116.85	110.54	8	5	8	26.32	31.64	11	2	0	26.96	37.87
6	3	8	74.35	80.55	7	4	3	28.72	11.73	8	5	10	145.33	194.88	11	2	2	36.61	5.86
6	3	10	34.97	22.59	7	4	4	85.55	82.13	8	5	12	170.43	175.61	11	2	4	27.76	30.79
6	3	12	20.24	16.75	7	4	6	90.06	91.75	8	5	14	173.28	175.61	11	2	6		
6	3	14	45.68	45.02	7	4	7	20.13	26.09	8	5	16	158.66	162.75					
6	3	16	19.52	19.55	7	4	8	45.70	44.06	8	5	18	168.90	158.38					
6	3	18	21.46	26.16	7	4	9	26.25	2.22	8	5	20	144.31	146.65					
6	4	0	223.32	222.55	7	4	10	66.50	63.12	8	5	22	17.40	16.41					
6	4	2	205.14	203.60	7	5	0	45.56	40.07	8	5	24	140.45	179.02					
6	4	4	40.16	42.48	7	5	2	36.61	37.81	8	5	26	158.66	162.75					
6	4	6	226.23	228.29	7	5	4	46.20	45.40	8	5	28	80.42	80.04					
6	4	8	37.77	37.18	7	5	6	35.60	30.02	8	5	30	46.05	22.14					
6	4	10	183.94	185.85	7	5	8	22.02	24.44	8	5	32	83.70	77.70					
6	4	12	45.10	55.30	7	5	10	40.34	38.33	8	5	34	33.45	26.59					
6	4	14	211.32	208.88	7	5	12	19.21	20.45	8	5	36	36.43	34.78					
6	4	16	176.44	181.09	7	5	14	133.36	138.81	8	5	38	48.53	37.76					
6	5	0	21.25	19.66	7	6	0	166.26	160.79	8	5	40	51.72	45.31					
6	5	1	37.86	37.00	7	6	2	109.42	111.57	8	5	42	39.58	15.41					
6	5	2	64.31	62.28	7	6	4	129.04	128.88	8	5	44	192.74	194.53					
6	5	4	61.49	62.40	7	6	6	26.44	11.74	8	5	46	160.99	158.32					
6	5	6	26.41	26.03	7	6	8	38.77	13.61	8	5	48	56.44	46.41					
6	5	8	105.48	107.23	8	0	0	355.00	336.94	8	5	50	164.18	168.92					
6	5	10	20.98	6.15	8	0	2	55.18	19.61	8	5	52	77.02	68.03					
6	5	12	88.74	95.40	8	0	4	292.45	281.23	8	5	54	31.85	3.04					
6	5	14	26.38	27.15	8	0	6	36.16	25.23	8	5	56	61.85	56.60					
6	5	16	110.23	121.50	8	0	8	263.41	260.44	8	5	58	82.38	87.99					
6	6	0	188.46	186.80	8	0	10	24.82	24.48	8	5	60	133.13	126.65					
6	6	2	194.00	197.67	8	0	12	226.16	221.76	8	5	62	145.26	145.26					
6	6	4	23.38	27.15	8	0	14	28.89	30.26	8	5	64	127.88	125.91					
6	6	6	197.31	196.02	8	0	16	265.55	254.23	8	5	66	171.75	161.61					
6	6	8	179.02	175.21	8	0	18	219.52	207.41	8	5	68	36.20	13.16					
6	6	10	150.24	149.07	8	0	20	45.24	44.96	8	5	70	29.40	16.85					
6	6	12	71.90	70.27	8	0	22	33.65	43.03	8	5	72	36.20	13.16					
6	6	14	16.41	17.51	8	0	24	32.94	39.15	8	5	74	116.74	109.40					
6	6	16	96.06	100.35	8	0	26	25.12	10.85	8	5	76	59.88	50.04					
6	7	0	81.53	76.99	8	1	0	25.27	17.91	8	5	78	142.20	139.16					
6	7	2	71.36	76.99	8	1	2	25.18	22.00	8	5	80	19.40	23.83					
6	7	4	18.32	29.12	8	1	4	16.43	27.06	8	5	82	134.52	123.50					
6	7	6	72.51	60.83	8	1	6	40.34	301.35	8	5	84	57.38	57.38					
6	7	8	51.02	40.85	8	1	8	238.27	246.67	8	5	86	167.12	160.48					
6	7	10	17.31	24.14	8	1	10	15.73	9.99	8	5	88	26.79	14.64					
6	7	12	40.61	39.09	8	1	12	257.40	259.32	8	5	90	36.20	13.16					
6	7	14	81.56	90.12	8	1	14	233.44	228.14	8	5	92	59.88	50.04					
6	7	16	31.93	27.54	8	1	16	273.03	271.69	8	5	94	116.74	109.40					
6	8	0	35.29	40.87	8	2	0	21.28	11.96	8	5	96	29.40	16.85					
6	8	2	35.62	35.09	8	2	2	222.98	221.47	8	5	98	36.20	13.16					
6	8	4	51.47	53.91	8	2	4	78.82	77.23	8	5	100	59.88	50.04					
6	8	6	40.08	47.33	8	2	6	24.02	33.45	8	5	102	142.20	139.16					
6	8	8	26.95	16.25	8	2	8	33.92	34.57	8	5	104	29.40	16.85					
6	8	10	25.02	15.95	8	2	10	26.36	30.33	8	5	106	142.20	139.16					
6	8	12	16.08	20.00	8	2	12	27.01	27.01	8	5	108	36.20	13.16					

ments V_2O_8 symétriques par rapport au miroir non translatore est égale à 2,77 Å.

Enfin, en ce qui concerne les molécules d'eau, il est intéressant de noter que les facteurs d'agitation thermique sont respectivement égaux à 3,4 et 3,3 pour les deux premières molécules d'eau, à 2,8 pour la troisième et à 1,7 pour la quatrième. Si les départs d'eau sont moins nets sur la courbe thermogravimétrique de l'uranyl-vanadate de nickel, nous savons par contre que dans le cas des uranyl-vanadates de manganèse et de cobalt, de même structure que le précédent, nous obtenons successivement les composés à 2 H_2O , 1 H_2O et enfin le composé anhydre (F. Cesbron, 1970 c).

En dehors des atomes d'oxygène O_6 et O'_6 de

TABLEAU IX.

Longueur des liaisons hydrogène.



l'octaèdre de coordination du nickel, les molécules d'eau ont des atomes d'oxygène voisins appartenant soit aux groupements V_2O_8 (O_2) soit aux ions uranyles (O_6) et placés à moins de 3 Å, ce qui laisse supposer l'existence de liaisons hydrogène (tableau IX). En considérant le symétrique de l'atome d'oxygène par rapport au miroir non translatore, on trouve ainsi deux liaisons hydrogène par molécule d'eau.

Manuscrit reçu le 7 novembre 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- APPLEMAN, D. E. et EVANS, H. T. (1965). — *Amer. Mineralogist*, 50, 825.
 BUSING, W. R. et LEVY, H. A. (1957). — O. N. R. L. Central Files Memorandum, 59. 4. 37.
 CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.
 CESBRON, F. (1970 a). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 242-248.
 CESBRON, F. (1970 b). — Thèse, Paris.
 CESBRON, F. (1970 c). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 320-327.

